

# Cahier de texte CHIMIE PCSI2 16/17

**Jeudi 1 sept. 16**

10h-12h

- Présentation du programme et généralités

- **Cours n° 1: Classification Périodique des éléments**

distribution d'un document de cours complété en classe:

## **I- Structure de l'atome – Élément chimique (rappels)**

1. **« Dimension de l'Atome » - Le noyau et les électrons**

2. **Caractéristiques des particules constitutives de l'atome**

3. **Définitions de nucléide, élément chimique, isotope**

- Nucléide
- Notion d'élément chimique
- Les isotopes

4. **Masse atomique; masse molaire atomique ; masse molaire moyenne d'un élément**

- La mole et la masse molaire atomique
- Masse atomique et unité de masse atomique
- Masse molaire moyenne d'un élément

5. **Conclusion: caractéristiques d'un élément chimique**

**Rem : il faut savoir citer les éléments des 3 premières lignes du tableau périodique et de la colonne des halogènes (17 ième) et des gaz rares (nom, symbole et numéro atomique) :**

## **II- Quantification de l'Energie et Spectroscopies**

1. **Rappels sur le spectre d'émission des atomes** (cf cours et TP de physique)

- Généralités sur la lumière
  - Ondes lumineuses
  - Théorie des quanta
- La spectroscopie atomique (rappel, cf physique)
- Interprétation : la physique quantique.

### **Chercher ex 1 et 2**

2. **Quantification des niveaux d'énergie des atomes**

- Les quatre nombres quantiques
- Energie d'un atome
- Notion d'orbitale atomique et de spin
- Diagramme énergétique d'un atome

### **Chercher ex 7**

- Atome monoélectronique (ou hydrogénoïde)

**Lundi 5 sept. 16**

14h-18h en classe entière au lieu de TP

d) Diagramme énergétique d'un atome

• Atome monoélectronique (ou hydrogénoïde)

Rappel important sur les transitions possibles entre niveaux d'énergie

• diagramme énergétique des atomes polyélectroniques

3- Spectroscopies UV-Visible, IR et RMN (rappels rapides)

<b>III- Configuration électronique d'un atome</b>	<b>ou structure électronique</b>
---	----------------------------------

1. Principe d'exclusion de Pauli

2. Principe de stabilité et Règle de Klechkovsky

3. Règle de Hund

4. Configuration électronique fondamentale et diagramme énergétique

5. Electrons de cœur, électrons de valence

6. Configuration électronique d'un ion

7. Diamagnétisme - Paramagnétisme

8. Application importante : justification du schéma (ou représentation) de Lewis d'un atome

chercher ex 3 à 6 (ex 8 pour DM1) pour mardi

<b>IV- La Classification périodique des éléments</b>
--

1. « Petit Historique »

2. Construction de la classification périodique actuelle

a) Critère de classification : numéro atomique Z croissant

b) Construction du tableau périodique

c) Description du tableau périodique

- analyse par période (ligne) :

- analyse par bloc et colonne

d) Les familles à connaître

alcalins seulement

chercher ex 9 et 13 (ex11) pour mercredi.

**Correction des ex 1, 2 et 7**

**Mardi 6 sept. 16 (TD en plus)**

**Correction ex 3,4,5,6**

puis suite du cours fin d) famille à connaître

**Mercredi 7 sept 16 1h30 13h-14h30 en plus car pas de DS**

c) Métaux et non métaux

3. Application: position dans le tableau périodique et configuration électronique.

4. Périodicité et évolution de quelques propriétés atomiques

a) Rayon atomique

b) Rayon ionique

5. Évolution de quelques propriétés chimiques

a) Réaction d'oxydoréduction:

b) exemple de propriétés de corps composés : caractère acido-basique des oxydes  $M_xO_y$

### Correction ex 9

Chercher (10,11,12 et 14) distribution correction

**jeudi 8 septembre 16**

**correction ex 13**

## Début cours n°2      CHAPITRE 2: Molécules et Solvants

### I- Description des molécules

#### 6. La liaison covalente localisée : modèle de lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

a) Définition d'une liaison covalente : rappel

b) Modèle de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

- **Règle de l'octet** (pour les éléments des 3 premières lignes)
- **Lacune électronique et définition d'un Acide de Lewis**
- **Base de Lewis :**
- **Schématisation d'une réaction acide-base de Lewis**
- **Charges formelles dans une structure de Lewis d'une molécule**
- **Composés hypervalents**

Méthode possible pour établir une formule de Lewis non évidente:

début jusqu'à  $SO_2$

**Lundi 12 septembre 2016**

**14h-15h 1h en plus** (car pas de colle)

Suite du cours

interrogation écrite n°1 (10 min)

Suite du cours

Chercher  $I_3^+$  et  $I_3^-$

chercher ex 1et 2 (sauf géométrie)

#### 2. La liaison covalente délocalisée : modèle de la mésomérie

a) Exemple de l'ion nitrite  $NO_2^-$

b) Modèle ou Théorie de la mésomérie

- **Definitions:**
- **Schématisation du déplacement électronique** (délocalisation électronique) :
- **Importance des formes mésomères :**

à chercher Exemples: *écrire les formes mésomères et indiquer éventuellement celles qui reflètent davantage la réalité (ayant donc le plus de « poids » ou d'« importance ») pour le monoxyde de carbone ; le dioxyde de soufre, l'ion carbonate, l'ion sulfate et l'ozone*

**15h-18h** GR1: TP Etude du caractère oxydant ou réducteur dans le tableau périodique

## Mardi 13 septembre 2016

**Exemples:** écrire les formes mésomères et indiquer éventuellement celles qui reflètent davantage la réalité (ayant donc le plus de « poids » ou d'« importance ») pour le monoxyde de carbone ; le dioxyde de soufre, l'ion carbonate, l'ion sulfate et l'ozone

- Cas du benzène  $C_6H_6$  :

Chercher ex5 et 6

## Jeudi 15 septembre 2016

Correction commentée ex5

c) identification de systèmes conjugués

- **Définition**
- **Intérêts**
- systèmes conjugués usuels en chimie organique : détail en formules semi-développées

correction ex6 et chercher ex7

### 3. Méthode VSEPR : prévision de la géométrie des molécules et ions polyatomiques:

a) Principe de la méthode

- Cas d'un atome central noté A entouré de n doublets identiques
- Cas général

b) Exemples :

$BeH_2, BH_3, CH_4, CO_2, SO_2, H_2O, NH_3, HCN$

**Finir les exemples :**  $PCl_5, SF_6, NO_3^-, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2$  et chercher application 2  
distribution correction des exercices 1, 2, 3 du TD2

### 4. Polarité des molécules:

a) Caractéristiques d'une liaison covalente : longueur, énergie et polarité

- *Longueur d'une liaison A-B*
- *Energie de liaison :  $D_{A-B}$*
- *Polarité d'une liaison A-B : vecteur moment dipolaire*

Chercher exemples

## Lundi 21 septembre 2015

Gr2: TP Etude du caractère oxydant ou réducteur dans le tableau périodique

## Jeudi 23 septembre 2015

Correction ex 7 TD2

**Fin des exemples :**  $PCl_5, SF_6, NO_3^-, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2$

Interpréter l'évolution des angles (XAX) mesurés expérimentalement dans les séries de molécules –type résolution de problème- (cf cours)

a-  $CH_4$  ( $109,47^\circ$ ) ;  $NH_3$  ( $107^\circ$ ) ;  $H_2O$  ( $104,50^\circ$ )

b-  $PCl_3$  ( $100,3^\circ$ ) ;  $PBr_3$  ( $101,5^\circ$ ) ;  $PI_3$  ( $102^\circ$ )

c-  $NH_3$  ( $107,3^\circ$ ) ;  $PH_3$  ( $93,3^\circ$ ) ;  $AsH_3$  ( $91,8^\circ$ ) ;  $SbH_3$  ( $91,3^\circ$ ).

## Jeudi 22 septembre 2016

Correction ex 7 TD2

**Fin des exemples :**  $PCl_5, SF_6, NO_3^-, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2$

Interpréter l'évolution des angles (XAX) mesurés expérimentalement dans les séries de molécules –type résolution de problème- (cf cours)

a-  $CH_4$  ( $109,47^\circ$ ) ;  $NH_3$  ( $107^\circ$ ) ;  $H_2O$  ( $104,50^\circ$ )

b-  $PCl_3$  ( $100,3^\circ$ ) ;  $PBr_3$  ( $101,5^\circ$ ) ;  $PI_3$  ( $102^\circ$ )

c-  $NH_3$  ( $107,3^\circ$ ) ;  $PH_3$  ( $93,3^\circ$ ) ;  $AsH_3$  ( $91,8^\circ$ ) ;  $SbH_3$  ( $91,3^\circ$ ).

b) Application importante : polarité des molécules

**Exemples :** les molécules  $CO_2, SO_2, H_2O, NO_3^-, CCl_4$  et  $HCCl_3$  sont elles polaires ?

Rem : « pourcentage ionique » d'une liaison.

## 5. Polarisabilité d'une molécule

## II- Forces intermoléculaires

### 1. Les interactions de Van der Waals

a) Interaction dipôle permanent – dipôle permanent: appelée interaction d'orientation de Keesom

b) Interaction dipôle permanent - dipôle induit : appelée interaction d'induction de Debye

c) Interaction dipôle instantané - dipôle induit: appelée interaction de dispersion de London

d) La Liaison de Van der Waals

e) Conséquences des forces de Van der Waals

**chercher exemples d'applications pour mardi**

### 2. La Liaison Hydrogène

**A lire et chercher exemples d'application pour mardi**

**Distribution correction fin du Td et sujet TP2**

**poly nomenclature**

## Lundi 26 septembre 2016

TP2 (Gr A) : constante de partage et dosage acide benzoïque

## Mardi 27 septembre 2016

*Ex d'application liaisons de Van der Waals*

### 2. La Liaison Hydrogène (rapide car lu par les élèves)

a) Mise en évidence expérimentale

b) Caractéristiques générales sur la liaison hydrogène

- Définition

- Energie de liaison

- Longueur
- Spectroscopie infrarouge.
- c) Conséquences
- **Associations moléculaires : liaisons intermoléculaires**
- **Liaison intramoléculaire** (« chélation »)

### Exercices d'application

## III- Notion sur les solvants et la solvataion

### 1. Grandeurs caractéristiques d'un solvant: moment dipolaire, permittivité relative et proticité.

a) Ionisation et Dispersion :

**jeudi 28 septembre 2016**

b) Proticité : solvants protiques

- Composés hydrophiles

- Composés hydrophobes

c) Classification des solvants et solubilité ou miscibilité dans un solvant

- **les solvants polaires et protiques**
- **les solvants polaires et aprotiques**
- **les solvants apolaires et aprotiques**

d) Choix d'un solvant, chimie verte

## DESCRIPTION DES MOLECULES ORGANIQUES (Stéréochimie)

### I- Introduction : importance de la stéréochimie

### II – Rappels de DEFINITIONS

1- Formules planes

2- Isomères

3 - Isomères plans ou de constitution

4 - Stéréoisomères

*a- Stéréoisomères de conformation*

*b- Stéréoisomérisation de configuration :*

5- Résumé

### II- Modes de représentation spatiale des molécules

1- Représentation de Cram (ou conventionnelle) (rappel)

2- Représentation ou projection de Newman début.

### III –CONFIGURATIONS

(rappels)

1- Exemples

*a- carbone asymétrique ou centre stéréogène noté C\**

*b- composés éthyléniques*

**2- Classement des substituants : REGLES DE CAHN, INGOLD ET PRELOG**

Exemples 1 à 6

Chercher exemples 4 à 6  
Chercher ex1 et ex2 du TD

## Lundi 5 octobre 2015

TP2 (Gr B) : constante de partage et dosage acide benzoïque

## Jeudi 8 octobre 2015

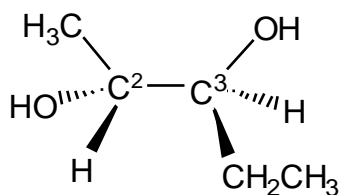
### 2- Classement des substituants : REGLES DE CAHN, INGOLD ET PRELOG

Fin Exemples 4 à 6

### 3- Descripteur stéréochimique (ou configuration absolue) d'un C\* : R ou S

**Ex:** - Donner le descripteur stéréochimique des C\* des composés (1) à (6) de la feuille précédente  
à chercher

- Donner le nom et le descripteur stéréochimique des centres stéréogènes du composé suivant:



### 4- Descripteur stéréochimique d'une double liaison C=C : configuration Z ou E

### 5- Compléments des règles de Cahn Ingold et Prélog (C.I.P)

Chercher ex 7.1 ; 9 ; 12.1 du TD 3  
distribution correction ex 1,2,3,4,6

## IV- Relation d'énantioméris

### 1- Définition (rappel):

### 3- Rappel sur la chiralité :

a- Définition

suite semaine prochaine

### 4- Propriétés des énantiomères :

a- distinction:

b- manifestation expérimentale de la chiralité : activité optique et méthode d'analyse polarimétrique

- Expérience : mise en évidence de l'activité optique
- Définition de l'activité optique et du pouvoir rotatoire:
- Appellation composés dextrogyre ou lévogyre:
- Polarimètre
- Etude expérimentale de l'influence de différents paramètres sur le pouvoir rotatoire d'une espèce optiquement active
- Etude quantitative : Loi de Biot
- Lien entre activité optique et chiralité (Principe de Pasteur)
- Conséquence sur le pouvoir rotatoire de deux énantiomères

- Conséquence sur le pouvoir rotatoire d'un mélange racémique: mélange en quantité égale de 2 énantiomères à chercher

### Lundi 10 octobre 2016

TP3 (Gr A) : réaction de Cannizzarro – séparation et purification de l'acide benzoïque

### Mardi 11 octobre 2016

TD (1h) : exercices 7.1 ; 12.1 ; 9 correction commentée

- Application importante: analyse polarimétrique d'un mélange d'énantiomères  
Correction détaillée de l'exemple du cours

#### Chercher ex 13

Fin sur chiralité

b- conditions pratiques de chiralité

chercher ex5

### Jeudi 15 octobre 2016

Présentation Olympiades Internationales de chimie.

#### Correction ex 13 et ex5

### V- Relation de diastéréoisomérisation

1- Définition (rappel):

2- Exemples:

- diastéréoisomérisation Z et E due à une double liaison C=C:
- diastéréoisomérisation due à la présence d'au moins 2 centres stéréogènes (C\*) :

- ex1: *rechercher tous les stéréoisomères du 2,3,4-trihydroxybutanal : nombre, représentations de Cram et de Newman, chiralité, relations de stéréoisomérisation entre eux.*

- ex2: *rechercher tous les stéréoisomères de l'acide tartrique : HOOC-CHOH-CHOH-COOH*

- ex3: *cas des cycles : rechercher tous les stéréoisomères du 1-bromo,2-chlorocyclobutane*

3- Dénombrement des stéréoisomères (de configuration)

4- Application à la séparation d'énantiomères : cf activité documentaire

### VI- Stéréoisomérisation de conformation : analyse conformationnelle

1- Généralités

2- Conformations de l'éthane

a- Conformations particulières :

b- Courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle  $\theta$  :  $E_p = f(\theta)$

3- Conformations du butane

4- Etude conformationnelle du cyclohexane

a- Principales conformations du cyclohexane :

- Conformations dites « chaise »



**Distribution correction exercice 10 et 11**  
**activité documentaire à rendre lundi 7 novembre 2016**

**Jeudi 3 Novembre 2016**

**Fin du cours sur la stéréochimie**

- b- **Principales conformations du cyclohexane :**
  - **Conformations dites « chaise » fin**
  - **Conformations flexibles**
- c- **Interconversion entre conformations (ou « formes ») chaises**
- d- **Aspect énergétique de l'équilibre d'inversion entre formes chaises**

**5- Cyclohexane substitué**

- a- **cyclohexane monosubstitué :** exemple du méthyl cyclohexane
- b- **exercices sur un cyclohexane polysubstitué :**
  - 1-chloro-4-méthylcyclohexane.
  - 1-chloro-2-méthylcyclohexane **à chercher pour TD de mardi**

**Chercher fin de l'exercice 12 sur le menthol pour TD de mardi**

Cours : **Transformation de la matière**

**I- Etats de la matière**

**1- L'état solide**

Le solide cristallin

Le solide amorphe

Le solide semi-cristallin

**2- L'état liquide**

**3- L'état gazeux**

**équation d'état des gaz parfait**

**Applications directes de la loi des gaz parfaits:**

- ex 1 : Calculer la pression exercée par 1,25g de diazote  $N_2$  contenu dans un flacon de volume 250 mL à la température de  $20^\circ C$  (masse molaire de  $N_2$  :  $M = 28,0 \text{ g.mol}^{-1}$ )

- ex 2 : Calculer le **volume molaire**  $V_m$  d'un gaz c'est-à-dire le volume occupé par 1 mole de gaz. à  $0^\circ C$  et sous la pression atmosphérique 1,013 bar (CNTP : conditions normales et température et de pression) puis à  $T_{\text{ambiante}} = 25^\circ C$  et  $P$  atmosphérique

**II- Les transformations physiques**

**1- Définitions**

a) Notion de phase

b) Changement d'état d'un corps pur

**2- Diagramme d'état (P,T) d'un corps pur**

**Exemple du diagramme d'état (P,T) de l'eau**

**Chercher pour lundi (TP4) Résolution de problème:** montrer comment le diagramme d'état de l'eau permet d'expliquer le procédé de lyophilisation des aliments (cf exercice 1 du TD4)

### III- Les transformations nucléaires (rappels de Première)

#### 1- La radioactivité

- La carte des noyaux (diagramme de Segré cf ci-dessous)
- Divers types de radioactivité (très rapide, à revoir seul):
  - **Radioactivité de type  $\alpha$**
  - **Radioactivité  $\beta^-$**
  - **Radioactivité  $\beta^+$**

cf exercices 2 et 3 à chercher

#### 2- Réactions nucléaires provoquées (très rapide, à revoir seul):

cf exercice 4 (résolution de problème) à chercher pour lundi en TP

**Lundi 7 novembre 2016**

Gr A : TP4 : Analyse polarimétrique de solutions sucrées (environ 2h10)

Puis :

Correction résolutions de problème 1 et 4 TD4 + distribution du corrigé ex 2,3

**Cours : Spectroscopie IR** (environ 35 min)

début cours **Analyse Spectroscopique de molécules organiques: UV-visible, IR , RMN**

#### I- Identification des composés organiques

##### 1- Généralités

##### 2- Différents types de spectroscopies

#### II- Les spectroscopies d'absorption : UV-Visible et IR

##### 1- Généralités

##### 2- Spectroscopie UV-visible

##### 3- Spectroscopie Infrarouge

a) Allure du spectre

b) Vibration des molécules

c) Influence de quelques facteurs sur le nombre d'onde des vibrations d'élongation

d) Interprétation d'un spectre IR

**Méthode d'étude d'un spectre IR et vibration d'élongation de quelques liaisons usuelles**

**Distribution correction des exemples et fiche-TP spectrophotométrie UV-Visible**

**Mardi 8 novembre 2016**

correction dernier exemple du cours de stéréochimie et de l'ex 12 menthol.

**puis suite du cours sur les transformations**

### IV- Les transformations chimiques

#### 1- Description d'un système physico-chimique

a) Définitions

b) Grandeurs ou paramètres ou variables d'état

- Les paramètres physiques ∴
- Les paramètres de composition d'un mélange

Densité d'un corps pur.

- concentration molaire
- fraction molaire

- Les paramètres de composition d'un mélange

Densité d'un corps pur.

- concentration molaire
- fraction molaire
- pression partielle d'un composé gazeux

chercher exemple du cours

## 2- Etude de la transformation chimique

a) Modélisation d'une transformation chimique: équation de la réaction

- exemple:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$
- Définition

**Jeudi 12 novembre 2015**

**Commentaire AD sur le dédoublement des énantiomères**

Suite du cours transformation de la matière

corrigé de l'exemple du cours

- Ecriture générale d'une équation-bilan

b) Avancement de réaction

- Définition de l'avancement de réaction
- Exemple:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

c) Autres variables d'évolution possibles

- Avancement volumique x
- Taux ou degré d'avancement  $\tau$

d) Avancement maximal et réactif limitant; réaction totale

e) Avancement à l'équilibre, notion d'équilibre chimique

## 3- Quotient réactionnel - Activité d'un constituant physico-chimique

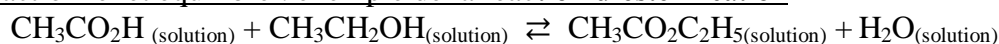
a) Définitions

Ex1 :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

Ex2 :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Ex3 :  $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

b) Quotient réactionnel et équilibre : exemple de la réaction d'estérification



## 4- Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ$ - Loi de l'équilibre chimique :

Loi d'action des masses ou de Guldberg et Waage

exemple :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$   $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 1,6 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,8}$

### Lundi 16 novembre 2015

Gr B : TP4 : Analyse polarimétrique de solutions sucrées (environ 2h10)

Puis :

Correction résolutions de problème 1 et 4 TD4 + distribution du corrigé ex 2,3

Cours : Spectroscopie IR (environ 35 min) idem 10/11/15

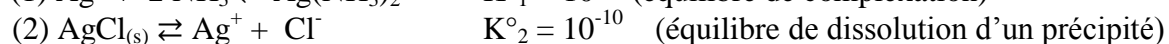
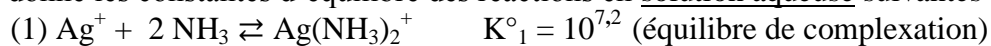
### Jeudi 17 novembre 2016

distribution correction exercices 6 et 8,11,14

rédigé exercices 5,10 (et 13) avec DM3 (en plus AD sur fluides supercritiques)

#### 4- Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ$ - Loi de l'équilibre chimique : Loi d'action des masses ou de Guldberg et Waage

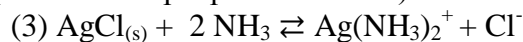
Ex: on donne les constantes d'équilibre des réactions en solution aqueuse suivantes (indice (aq) non noté)



Calculer la constante d'équilibre de la réaction (3)  $\text{AgCl}_{(\text{s})} + 2 \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$

#### 5- Evolution d'un système vers l'équilibre chimique : critère d'évolution spontané

Exemple: on reprend l'exemple précédent du 4) où on a calculé la constante d'équilibre  $K^\circ_3$  de la réaction

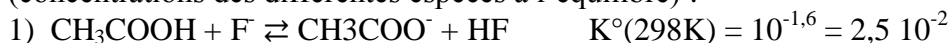


#### 6- Application : détermination de la composition chimique d'un système à l'état final

a) système homogène :

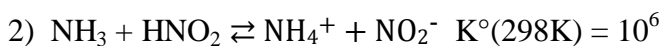
- équilibre en solution aqueuse

Exemples: Déterminer le sens d'évolution des systèmes suivants en solution aqueuse ainsi que leur état final (concentrations des différentes espèces à l'équilibre) :

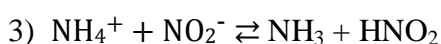


a-  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HF}]_0 = 0$

b-  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HF}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



avec initialement: mélange de 10 mL de  $\text{NH}_3$  ( $c_1 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de 20 mL de  $\text{HNO}_2$  ( $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ )



a-  $[\text{NH}_4^+]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{NO}_2^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

b-  $[\text{NH}_4^+]_0 = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{NO}_2^-]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

#### Conclusion

- équilibre en phase gazeuse

correction exercice 9

b) cas particulier d'un système hétérogène :

Exemple 1 : dissolution du chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$

Commentaire sur correction ex8

[Chercher ex 7, 12 et 15](#)

**Lundi 21 novembre 2016**

**TP4 détermination du  $\text{pK}_A$  du Bleu de bromophénol par spectrophotométrie**

**mardi 22 novembre 2016**

Correction ex 7 et 15 et commentaire rapide de la correction d'autres exercices (ex 11)

Exemple 2: dissociation du calcaire (**exercice12 du TD**)

distribution correction ex 5.10.13 du DM3

**distribution correction de l'analyse documentaire sur fluides supercritiques**

**Jeudi 24 novembre 2016**

## Evolution temporelle d'un système chimique Cinétique chimique : étude de la vitesse d'une réaction

### I- Vitesses en cinétique chimique

1- Vitesse de formation  $v_f$  ou de Vitesse de disparition  $v_d$  d'une espèce chimique

2- Vitesse de réaction

3- Notion de temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

4- Facteurs cinétiques

### II- Influence des concentrations : ordre d'une réaction

1- Loi de vitesse

2- ordre d'une réaction, constante de vitesse

3- Exemples : réactions simples, réactions complexe

4- Ordre initial, ordre courant

5- Dégénérescence de l'ordre

### III- Influence de la température . Energie d'activation d'une réaction

1- Loi expérimentale d'Arrhénius (prix Nobel 1903)

2- Détermination expérimentale de l'énergie d'activation  $E_a$  d'une réaction

a) méthode graphique ou numérique par régression linéaire

[Chercher l' exemple du cours pour lundi en TP](#)

b) Deuxième méthode : estimation de l'énergie d'activation (cf TP)

[chercher ex1 du TD](#)

### IV- Etude des lois de vitesse des réactions simples d'ordre 0 , 1 ou 2

1- Introduction : intégration des lois de vitesse

2- Réactions d'ordre 0

**Lundi 28 novembre 2016** grA

TP5 détermination du  $pK_A$  du Bleu de bromophénol par spectrophotométrie

**Mercredi 1 décembre 2016**

**DS2** : stéréochimie et transformations de la matière.

**Jeudi 1 décembre 2016**

3- **Réactions d'ordre 1**

4- **Réactions d'ordre 2**

chercher  $t_{1/2}$  et représentation graphique

5- **Application à la radioactivité: temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.**

A lire seul cf AD3

## **V- Etudes expérimentales de la cinétique**

1- **Méthodes expérimentales de mesure des concentrations en fonction du temps**

2- **Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique**

a) Cas où la vitesse ne dépend que d'une seule concentration (d'un seul réactif) :  $v = k [A]^\alpha$

- Première méthode : évaluation de l'ordre  $\alpha$  par la **méthode différentielle**
- Deuxième méthode : confirmation de l'ordre  $\alpha$  par la **méthode intégrale**
- Troisième méthode : méthode des **temps de demi-réaction**

b) Cas où la vitesse dépend de plusieurs concentrations :  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$

- Utilisation de mélanges stœchiométriques: détermination de **l'ordre global**
- Méthode de dégénérescence de l'ordre: détermination des **ordres partiels**
- Méthode des vitesses initiales: détermination des **ordres initiaux**

Correction exercices 2, 9 et 10.

Distribution corrigé des exercices 1, 3, 4, 5 et 10

Chercher pour mardi ex 7, 11 et 12 (8 et 13)

AD radioactivité à rendre lundi 14/12/2015

**Lundi 7 décembre 2015**

**Cours-TD (0h40):** **Approche de la cinétique en réacteur ouvert**

### **I- Description du réacteur ouvert et grandeurs caractéristiques**

1- **Modélisation du Réacteur Continu Parfaitement Agité : RCPA**

2- **Grandeurs d'étude et notations**

a- **Débits**

- *débit volumique noté  $Q$  (ou  $D$ )*
- *débit molaire d'un composé  $i$  noté  $F_i$*
- *Lien entre les débits volumique et molaire*

b- **Vitesse de réaction**

- c- Temps de passage  $\tau$
- d- Taux de conversion X

### 3- Etude du RCPA en régime permanent

## II- Bilan de matière instantané dans un réacteur ouvert (RCPA) siège de la réaction : $A \rightarrow B$

### 1- Principe

### 2- Bilan de matière pour le réactif A et vitesse volumique de disparition de A

### 3- Bilan de matière pour le produit B et vitesse volumique de formation de B

chercher exercices pour jeudi 15 decembre

**TP6** : Etude cinétique d'une réaction de saponification par conductimétrie (2h20)

**Mardi 6 décembre 2016**

TD : correction ex 7 et 11 et commentaire correction ex 12  
Distribution correction ex 8 et 13

**Jeudi 8 décembre 2016**

## Cinétique chimique – Mécanismes réactionnels

### I- Les actes élémentaires

#### 1- Définitions

a- *acte élémentaire:*

b- *Molécularité d'un acte élémentaire:*

#### 2- Propriétés des actes élémentaires

a- *Loi de Van't Hoff:*

b- *Loi d'Arrhénius:*

#### 3- Evolution énergétique des réactions élémentaires

a- *Diagramme d'énergie potentielle*

cf animation [http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet\\_ch05/co/apprendre\\_ch5\\_08.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch05/co/apprendre_ch5_08.html)

b- *Coordonnée de réaction (CR)*

c- *Profil énergétique*

- Energie potentielle d'activation  $E_p$

- Etat de transition  $T^\ddagger$

- Rem : principe de microréversibilité

d- *Exemple de réaction élémentaire : la substitution nucléophile bimoléculaire ( $S_N2$ )*

### II- Mécanisme réactionnel et intermédiaires réactionnels

#### 1- Définitions

Exemple de la réaction de substitution nucléophile monomoléculaire ( $S_N1$ ) :

*hydrolyse basique du chlorure de tertiobutyle*

#### 2- Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel

a- *Profil énergétique*

b- *Intmédiaire réactionnel ou centre actif (IR)*

#### 3- Création des intermédiaires réactionnels

a- *Rupture homolytique:*  $A-B \rightarrow A\cdot + B\cdot$

Schématisation ou notation par « demi flèches » :

## Conditions de rupture homolytique

b- Rupture hétérolytique  $A-B \rightarrow A^+ + B^-$

## Conditions de rupture hétérolytique

Schématisation ou notation par flèche

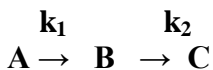
### III- Etude cinétique et validation d'un mécanisme réactionnel

#### 1- Introduction

- Cas de 2 réactions parallèles
- Cas de 2 réactions opposées
- Autres exemples

#### 2- Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) et approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD)

a- Cas de 2 réactions élémentaires successives (approche numérique)



a1- Cas général:  $k_1$  et  $k_2$  du même ordre de grandeur (ex:  $k_1 / k_2 = 1$ )

**Lundi 12 décembre 2016** grB

idem 8/12 Approche de la cinétique en réacteur ouvert (40 min)

**TP6** : Etude cinétique d'une réaction de saponification par conductimétrie

**Jeudi 15 décembre 2016**

**Correction commentée des exercices 1, 2 et 3 sur la cinétique en réacteur ouvert RCPA**

a2- Cas particulier:  $k_1 \gg k_2$  : l'étape 2 est plus difficile que l'étape 1

a3- Cas particulier:  $k_2 \gg k_1$  : l'étape 2 est plus facile que l'étape 1

principe de Bodenstein (1913) ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

b- Généralisation : approximation de l'étape cinétiquement déterminante ECD

c- Généralisation : approximation de l'état quasi-stationnaire : AEQS

#### 3- Exemples de détermination de la loi de vitesse à partir d'un mécanisme:

##### Validation d'un mécanisme

a- Exemple 1: Réaction  $S_N1$  (substitution nucléophile monomoléculaire)

b- Exemple 2: monochloration de l'éthane (mécanisme radicalaire « en chaîne »)

Remarque : mécanisme par stades et en chaîne

c- Exemple 3: réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène: cas d'un «prééquilibre rapide»

#### IV- Influence d'un catalyseur

##### 1- Rappel de la définition:

##### 2- Mode d'action d'un catalyseur

##### 3- Propriétés d'un catalyseur :

##### 4- Différents types de catalyse (à lire seul)

a- Catalyse homogène

b- Catalyse hétérogène

c- Catalyse enzymatique



## **V- Notion de contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique**

A lire seul

**Chercher ex3 et ex6 pour mardi de la rentrée**

**Distribution correction ex 1,2,4,5**

**DM3**

Commentaires sur l'AD radioactivité