

Programme de l'année :

- Chimie Générale : équilibres chimiques – thermodynamiques- cinétique chimique et réactivité
- Chimie organique : programme fiché sur carabinsnicois.fr
- Introduction à la chimie thérapeutique

Chapitre 1 : Réactivité et cinétique chimiqueI/ Définitions

Réaction élémentaire : réaction en une seule étape faisant intervenir seulement les réactifs. Ex : $C_4H_8 = 2 C_2H_4$

Molécularité : nombre d'entités chimiques qui participent à une réaction élémentaire. Ex : $C_4H_8 = 2 C_2H_4$: molécularité = 1 (mono-moléculaire)
 $NO + O_3 = NO_2 + O_2 \rightarrow$ Réaction bimoléculaire

Ordre global : nb de molécules qui entrent en contact (molécularité)

Ordres partiels : nb de molécules de chaque espèce qui interviennent dans l'acte réactionnel.

II/ Cinétique chimique1/ Avancement de réaction

$n(i,0)$ = moles de i à $t=0$ et $n(i)$ = moles de i à t, l'avancement de la réaction à t se définit par :

$$\xi = (n_i - n_{i,0}) / \nu_i \quad \xi > 0$$

ν_i est le coefficient stoechiométrique de i, ξ augmente lorsque la réaction avance.
 / ! ξ s'exprime en mol et dépend des ν_i , donc de la manière d'écrire l'équation chimique.

2/ Vitesse de réaction

Vitesse de réaction = dérivée de ξ par rapport au temps et s'exprime en mol/s

$$\omega = d\xi / dt \text{ soit } \omega = (1/\nu_i) \times (dn_i/dt)$$

$\nu_i = (dn_i / dt)$, la vitesse de transformation du constituant i.

A. Si la réactionse passe dans un système fermé à Volume constant V (phase liquide), on définit une vitesse volumique de réaction :

$$v = (1/V) \times (d\xi/dt) = [1/(\nu_i \times V)] \times (dn_i/dt)$$

$$v = (1/\nu_i) \times (dC_i/dt)$$

C = concentration et v s'exprime en mol/L/s

3/ Loi de vitesse

C'est la relation entre la vitesse et les concentrations de toutes les substances, ainsi que tous les autres facteurs influençant la vitesse. La loi de vitesse peut s'exprimer sous forme d'un produit de 2 fonctions :

$v = k \times g(C_i, \dots)$ g étant fonction des concentrations et k dépendant des autres facteurs.

La loi de vitesse doit être établie expérimentalement.

k : coefficient de vitesse plutôt que constante de vitesse.

Ex : $H_2 + I_2 = 2HI$ $v = k.[H_2].[I_2]$ mais attention la loi de vitesse ne peut être déduite de l'équation bilan.

4/ Ordre de réaction

La réaction chimique admet un ordre où les exposants n_1, n_2, \dots , sont des constantes = **ordres partiels**. n_i est l'ordre partiel de la réaction par rapport au constituant i.

1. Ordre globale

$$n = \sum n_i$$

Les valeurs les plus courantes d'ordres partiels sont 1 et 2.

Si v ne dépend pas de C_i , on dit que la réaction est d'ordre 0 par rapport à i.

Le coefficient de vitesse s'exprime par le rapport :

$$k = v / \prod C^{\alpha_i}$$

Sa dimension dépend de l'ordre globale de la réaction et est égale à $[t^{-1} \cdot C^{(1-n)}]$.
Donc pour une réaction d'ordre 1 k s'exprime en s^{-1} . Pour une réaction d'ordre 2, k s'exprime en $L/mol/s$.

DANS LES REACTIONS SIMPLES, les ordres partiels sont en général la valeur absolue des coefficients stoechiométriques. Cependant ils doivent toujours être déterminés expérimentalement.

2. Dégénérescence de l'ordre

Si C d'une espèce active – constante : la concentration peut être regroupée avec le k pour simplifier la loi de vitesse. *Exemple : $A + B = P$, la loi $v = kC(A)^\alpha \cdot C(B)^\beta$ et $n = \alpha + \beta$*

Si $C(B) = C(B,0)$ alors $v = k(\text{observé}) \cdot C(A)^\alpha$ avec $k(\text{obs}) = k \cdot C(B,0)^\beta$

La réaction apparaît d'ordre α alors qu'elle est d'ordre $\alpha + \beta$. Il y a dégénérescence de l'ordre. α est l'ordre observé ou ordre apparent < **ordre global réel**.

La dégénérescence peut s'observer lorsque :

Un réactif est en grand excès par rapport aux autres.

Un réactif est reformé au cours de la réaction (catalyseur).

La concentration est maintenue constante par des facteurs extérieurs (tampons).

3. Réaction d'ordre 0

Ce sont les réactions dont la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs, vitesse = constante.

$$v = - (dC/dt) = \text{Cste} \quad C_0 - C = kt$$

Donc la courbe de C en fonction du temps est une droite = **pente = $-k$**

4. Réaction d'ordre 1

La vitesse est proportionnelle à C d'un réactif A .

Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.

$$v = - (dC(A)/dt) = k \cdot C(A) \quad \text{alors } v = - (dC(A)/C(A)) = k \cdot dt$$

En intégrant, $\ln [C(A)/C(A,0)] = -k \cdot t$ k s'exprime en $/s$. d'où $C(A) = C(A,0) \exp[-kt]$

La courbe de C en fonction du temps est une courbe exponentielle décroissante de 0 à $+\infty$

5. Réaction d'ordre 2

$v = k \cdot C(A)^2$ ou $v = kC(A) \cdot C(B)$ selon l'ordre partiel = 1 ou 2

$$v = (1/vA) \times (dCA/dt)$$

alors $v = k \cdot C^2(A)$, en intégrant $(1/CA) - (1/C[A,0]) = -vA \cdot kt$ **$vA(nu)$**

$vA(nu) = -2$ pour la réaction $2A = P$ $= 2kt$

La courbe de C en fonction du temps est une courbe décroissante de pente $1/x$, la décomposition suivant une réaction de 2^{ème} ordre est plus lente que le 1^{er} ordre.

Application :

$A + B = \text{Produits}$ avec $v = k[A] \cdot [B]$ donc l'ordre global = 2 et ordre partiel de chaque réactif = 1

Si les concentrations initiales sont identiques, on a $v = k[A]^2$

Si les concentrations initiales sont différentes on pose : $[A] = [A](0) - x$ et $[B] = [B](0) - x$

$$v = dx/dt$$

$$\ln \left(\frac{[A](0) \cdot [B]}{[B](0) \cdot [A]} \right) = ([B](0) - [A](0)) \times kt$$

6. Loi d'Arrhenius

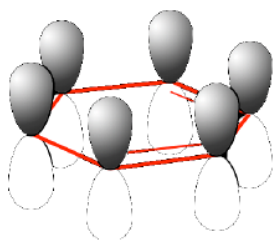
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a = énergie d'activation, A = facteur préexponentiel, $R = 8,314 J/mol/K$ et T en Kelvin. **Si T augmente k augmente donc le facteur exponentiel diminue.**

Chapitre 2 : les aromatiques

I/ Le benzène

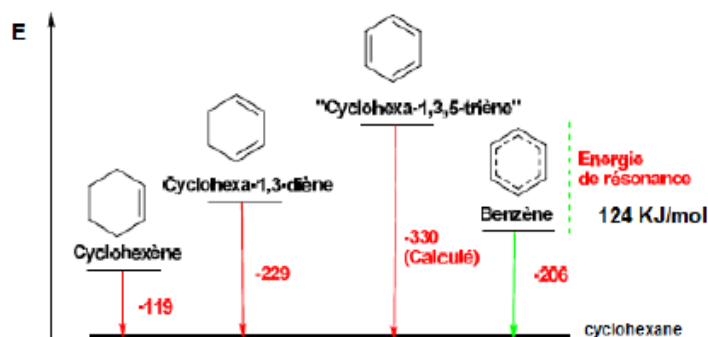
La structure du benzène possède un système de 6 électrons π complètement alterné lui conférant une réactivité particulière.



Chaque atome de carbone apparaît hybridé sp^2 et chaque orbitale p se recouvre avec ses voisines ce qui constitue un nuage électronique dans un même plan.

Une liaison simple C-C a une distance de 1,54 Å et une liaison double C=C de 1,33 Å. La liaison π est donc plus courte que la liaison simple σ . Le cycle benzénique est d'un point de vue électronique essentiellement nucléophile.

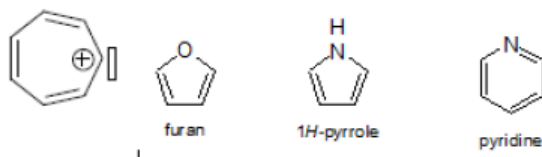
Ces propriétés lui confèrent une stabilité supérieure. La différence d'énergie libérée lors de la réduction du benzène et du cyclohexa-1,3,5-triène est l'**énergie de résonance**, caractérisant cette différence de stabilité.



II/ Les composés aromatiques : généralités

Un composé est aromatique si :

- il est cyclique
- plan
- avec une délocalisation sur tout le cycle de $4n+2$ électrons (π et p pures)



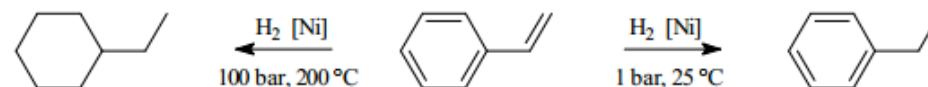
III / Réactivité du benzène

Le benzène est peu réactif, du fait de sa stabilité électronique.

L'addition est très difficile car elle implique une perte d'aromaticité. Les réactions sont des SEAr car on conserve le caractère aromatique et que le benzène est nucléophile. Les SNAr permettent aussi de conserver l'aromaticité mais sont plus difficiles du fait de la nucléophilie du benzène.

1/ Addition

L'hydrogénation complète du benzène nécessite 3 H_2 avec un support solide (Pt ou Ni) à forte pression et chauffage.



L'halogénéation du benzène nécessite un mécanisme radicalaire donc une irradiation et des molécules de Cl_2 .

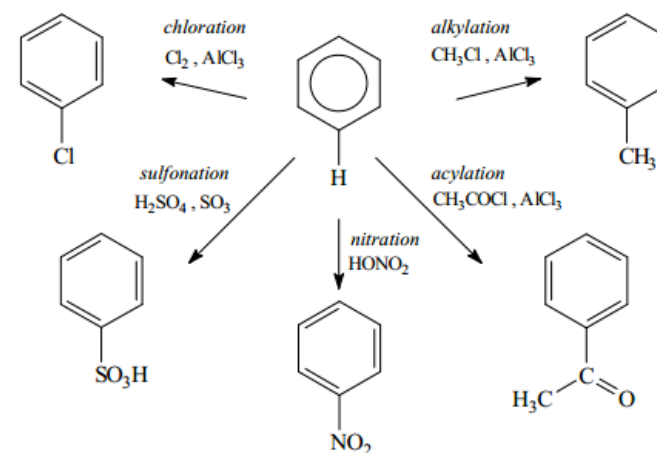
2/ SEAr

C'est la principale réactivité des benzènes car elle restitue l'aromaticité donc la stabilité et que le benzène est nucléophile.

Ces réactions passent par 3 étapes :

- génération d'un espace électrophile
- substitution électrophile est formation de l'intermédiaire de Wheland
- régénération du catalyseur.

Types de réactions



Règle de HOLLEMAN

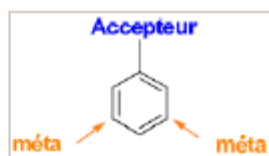
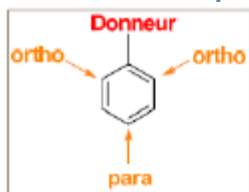
En cas de polysubstitution, la règle de Hollemann permet de définir les substituants orienteurs en ORTHO/PARA ou en MET.

Les composés à doublets non liants ont un effet mésomère donneur +M.

Les alkyles ont un effet +I

Les halogènes ont leur effet inductif attracteur -I qui prime sur l'effet mésomère donneur, ils sont donc **désactivants** mais orientent quand même en ortho/para par leur effet mésomère donneur.

Ortho- Para	Effets	Activants désactivants
-NH ₂ / -NRH/ -NRR/ -OH	+M	Activant fort
-OR/ -NHCOR	+M	Activant moyen
-R	+I	Activant faible
-Cl/ -Br/ -I	-I	Désactivant faible



Méta	Effets	Activants désactivants
-NR ₃ +/-NO ₂	-M -I	Désactivant fort
-CN/ -SO ₃ H	-M et -I	Désactivant moyen-fort
-COR/ -COOR/ -COOH	-M et -I	Désactivant moyen

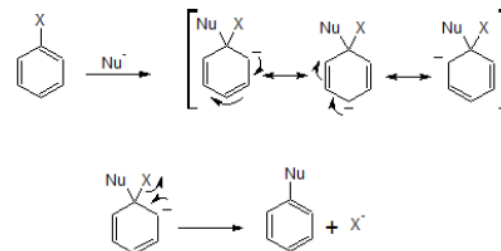
3/ SNAr

On a un maintien de l'aromaticité, mais c'est une réaction difficile du fait de la nucléophile du benzène. Il y a 2 types de mécanismes possibles :

- Substitution nucléophile sur aromatique SNAr
- Elimination-Addition

La SNAr est facilitée par l'ajout d'un groupement attracteur en ortho/para afin d'activer l'halogène, rendant le cycle réactif. La charge partielle positive d+ se place en position ipso et sera augmentée, ce qui permet la réaction.

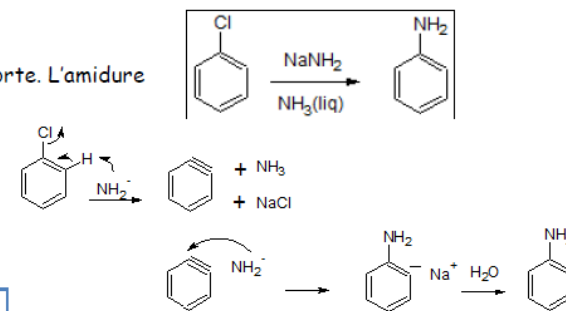
SNAr



On passe par un intermédiaire instable, riche en électron. Pour faciliter la réaction, il faut un groupe attracteur en ortho ou en para du X, de manière à ce que l'halogène soit activé.

EA

L'ammonure de sodium est une base très forte. L'amidure se fixe sur le chlorobenzène en position ipso (plus qu'en ortho) et va former un benzyne = **élimination**. Puis l'amidure se fixe et casse la triple liaison pour former l'aniline = **addition**.



Halogène non activé	Base forte	EA
Halogène activé	Base faible	SNAr

Le chauffage favorise la substitution par EA.

4/ Réaction d'oxydation

Le benzène est peu oxydable mais il réagit avec :

- l'acide nitrique HNO₃ et peroxyde d'argent Ag₂O₂ → Para-benzoquinone
- l'oxyde de vanadium V₂O₅ et O₂ pour casser le cycle et former un cycle à 5 atomes dont un O → on passe par un intermédiaire, l'acide maléique qui réagit sur lui-même par condensation d'acide intramoléculaire.

