

# **Programme de Chimie inorganique 2<sup>ème</sup> année BG**

## Table des matières

Volume horaire .....	3
Table approches documentaires .....	4
Table travaux pratiques .....	4
Avant-propos .....	5
Formation disciplinaire .....	5
Formation expérimentale .....	5
Approches documentaires .....	5
<i>Recommandations</i> .....	5
Thème 1 : Thermodynamique .....	6
Chapitre 1 : Enthalpie libre et potentiel chimique .....	7
Chapitre 2 : Équilibres chimiques .....	11
Chapitre 3 : Aspect thermodynamique de la corrosion humide : diagramme de Pourbaix (E-pH) .....	16
Chapitre 4 : Propriétés colligatives .....	17
Chapitre 5 : Diagrammes de phase de corps purs .....	18
Chapitre 6 : Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur .....	19
Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phase solide-liquide .....	22
Thème 2 : Cinétique chimique .....	24
Chapitre 8 : Cinétique chimique .....	25
Annexe Bibliographique .....	29

## Volume horaire

### SECTION BG2-inorganique

		Volume horaire hebdomadaire	C	TD	TP	Coefficient
		4H45min	3h	45min	1h	X (à réviser)
<b>semestre 1</b>	<b>Chimie gen</b>		3h	45 min		X
<b>Semestre 2</b>	<b>Chimie gen</b>		1h 30min	15 min		X/2
	<b>Chimie Org</b>		1h 30min	30 min		X/2

### Découpage horaire

Chapitre	Semaine	C	TD	C+TD/h	
1. Enthalpie libre et Potentiel Chimique	2	6	1,5	7,50	<b>Semestre 1</b>
2. Les équilibres chimiques	5,5	16,5	4,125	20,63	
3. Diagrammes de Pourbaix (E-pH)	1,5	4,5	1,125	5,63	
4. propriétés colligative	2	6	1,5	7,50	
5 : Diagrammes de phase de corps purs	1	3	0,75	3,75	
6 Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur	1	3	0,75	3,75	
6 Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur	4	6	1	7	<b>Semestre 2</b>
7. Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phases solide-liquide	2	3	0,5	3,5	
8. Cinétique	7	10,5	1,75	12,25	
Total	26	58,5	13	71,50	

## Table approches documentaires

Approche Doc. 1 : Importance des bases de données thermodynamiques des grandeurs standard dans les applications industrielles.....	10
Approche Doc. 2 : Élaborations de la fonte ou du zinc. ....	11
Approche Doc. 3 : Applications de la pression osmotique dans le vivant.....	17
Approche Doc. 4 : Fluides supercritiques.....	18
Approche Doc. 5: l'usage des diagrammes d'équilibre liquide-solide pour l'élaboration des métaux et alliages. ....	23

## Table travaux pratiques

TP 1 : Dosage acido-basique suivi simultanément par virage d'un indicateur coloré et par pH-métrie. ....	13
TP 2 : Dosage acido-basique suivi par conductimétrie.....	13
TP 3 : Solutions tampons : définition, préparation et composition, notion du pouvoir tampon et intérêt.....	13
TP 4 : Détermination de la constante de dissociation d'un complexe (e.g. $Ag(NH_3)_2^+$ ).....	13
TP 5 : Détermination expérimentale de la solubilité de substances ionique - Effet de la nature du cation (ou de l'anion), effet de la température et/ou effet du pH.....	13
TP 6 : Dosages d'oxydoréduction : volumétrique et potentiométrique. ....	15
TP 7 : Diagramme de Pourbaix (construction –indexation-et exploitation).....	16
TP 8 : Construction expérimentale d'un diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un système binaire. ....	21
TP 9 : Diagrammes d'équilibre isobare de phases liquide-solide d'un système binaire .....	23
TP 10 : Détermination de l'ordre d'une réaction chimique et/ou Détermination de l'énergie d'Arrhenius.....	28

## Avant-propos

Les programmes de chimie des classes préparatoires sont organisés comme suit :

### Formation disciplinaire

Les programmes définissent les objectifs de l'enseignement et décrivent les connaissances et les capacités exigibles des étudiants ; ils précisent aussi certains points de terminologie et certaines notations. Ils fixent clairement les limites à respecter tant au niveau de l'enseignement que des épreuves d'évaluation.

Dans chaque semestre, le programme est décliné en chapitres, chaque chapitre comporte un texte présenté en trois colonnes : à gauche figurent les contenus du programme ; au milieu les capacités exigibles des étudiants et à droite les commentaires dans les quelles on précise quelques notations, définitions, activités proposées pour illustrer les différentes notions du programme et les limites du programme.

Les parties indiquées dans la colonne de droite comme étant « hors programme », ne doivent pas être traitées et ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

L'enseignant conduit en toute liberté, dans le respect de la cohérence de la formation globale, l'organisation de son enseignement et le choix de ses méthodes. En particulier, la chronologie retenue dans la présentation des différents chapitres de chaque semestre ne doit pas être interprétée comme un modèle de progression. Cependant, la progression retenue au cours d'un semestre doit respecter les objectifs de l'enseignement dispensé au cours de cette période.

### Formation expérimentale

L'approche expérimentale est censée développer chez l'étudiant des capacités expérimentales, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. Dans l'approche expérimentale, le travail ne se limite pas uniquement à la réalisation d'une série de manipulations, mais doit accorder une grande importance à l'analyse et à la réflexion sur les phénomènes étudiés.

L'outil informatique est un moyen très commode pour étudier l'influence de la variation de certains paramètres sur l'évolution d'un phénomène dans le cadre d'un modèle donné. Cependant, pour concentrer tout l'effort sur la chimie, aucune connaissance approfondie du matériel informatique ou des logiciels utilisés ne doit être exigée. Dans le même ordre d'idée, si la rédaction d'un compte-rendu est une activité primordiale, elle ne doit pas prendre une importance excessive par rapport au travail expérimental proprement dit.

La liste des TP proposée est à titre indicatif. Le contenu et la progression des TP seraient adaptés aux conditions de chaque établissement. Des connaissances de bases d'ordre expérimentales tels que (verreries usuelles, montages de dosages volumétrique, préparation des solutions titrées,... les techniques de base de séparation et de purification en chimie organique) peuvent faire l'objet d'évaluation.

### Approches documentaires

La démarche documentaire avec différents outils permet de développer chez l'apprenant une meilleure maîtrise de l'information. Parmi les objectifs de cette approche, on peut citer : savoir rechercher (méthodologie), utiliser et traiter (réflexion) et communiquer l'information. Elle permet aussi d'habituer l'étudiant à se cultiver et à être un apprenant à vie.

Le contenu des approches documentaires ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

### Recommandations

Afin d'homogénéiser les notations utilisées par les enseignants. On propose d'adopter les recommandations de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) pour tout ce qui est conventions de vocabulaire ou d'écriture. Des préconisations et des suggestions sont proposées, mais il ne s'agit en aucun cas de prescriptions qui entravent la liberté pédagogique de l'enseignant dans le cadre général du programme.

# Thème 1 : Thermodynamique

La thermodynamique s'intéresse aux différentes formes d'énergie, en particulier, aux transformations entre chaleur et travail. Elle est construite à partir de principes, en définissant ses lois et ses objets. La thermochimie et la thermodynamique de l'équilibre sont des disciplines essentielles pour l'ingénieur. Elles ont des applications dans tous les domaines industriels.

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Prévoir l'évolution d'un équilibre chimique suite à une perturbation.
- Reconnaître les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'exprimer leurs constantes d'équilibres et d'en déduire les diagrammes de prédominance ou d'existence des espèces chimiques.
- Étudier les propriétés colligatives.
- Différencier un système idéal d'un système réel et utiliser les relations thermodynamiques correspondantes à un système idéal.
- Étudier les diagrammes unaires et binaires.

## Chapitre 1 : Enthalpie libre et potentiel chimique

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Définition de l'enthalpie libre G et intérêt de cette fonction.</b>		
<b>2. Expression de la différentielle de G pour un mélange à N constituants</b>		<p>Pour un mélange à N constituants : ..., j, ...</p> $dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \times dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} \times dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \times dn_i$ <p>Le troisième terme exprime la variation de G par rapport à la quantité de i, mélangée avec les constituants j dont les quantités sont maintenues constantes</p>
<b>3. Potentiel chimique</b>		
<b>3.1. Définition du potentiel chimique d'une substance 'i' dans un mélange contenant N constituants.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On définit le potentiel chimique du constituant "i" par :  <math display="block">\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}</math> </li> <li>❖ On se limite à la définition du potentiel chimique d'un constituant 'i' donné : par rapport à l'enthalpie libre.</li> </ul> <p>Préciser que <math>\mu_i(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)</math> est une grandeur intensive caractéristique d'un constituant donné, à un état physique donnée, dans un mélange défini. Elle dépend de T, p et de la composition du système.</p>
<b>3.2. Cas particulier d'un corps pur (i) dans une phase <math>\varphi</math>.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Potentiel chimique d'un corps pur est l'enthalpie libre molaire : <math>\mu^* = \left( \frac{G^*}{n} \right)</math></li> </ul>
<b>3.3. Expressions de potentiel chimique d'un constituant (<math>\mu_i</math>) et notion d'activité chimique (relative<sup>1</sup>)</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Dans chaque cas, l'état standard est décrit et l'activité est énoncée ; son établissement est hors programme.</li> </ul>

<sup>1</sup>L'activité relative est définie comme le rapport entre l'activité absolue  $\lambda_i$  et l'activité absolue standard  $\lambda_i^\circ$  :  $a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^\circ}$ .

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3.3.1 État standard		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Toute grandeur X standard est notée avec un rond en exposant <math>X^\circ</math>.</li> <li>❖ Pour tout état standard, la pression est fixée à la valeur de la pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math></li> </ul>
3.3.2. L'activité chimique d'un constituant "i"	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir mélange idéal et mélange réel (non idéal) en tenant compte des interactions :</li> <li>➤ Définir l'activité relative par l'expression :               <math display="block">a_i = \gamma_i \times \Gamma_i</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>❑ <math>\gamma_i</math> désigne le coefficient d'activité.                   <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Dans le cas d'un mélange idéal <math>\gamma_i = 1</math>.</li> <li>○ Dans le cas d'un mélange non idéal : <math>\gamma_i \neq 1</math> (à mentionner seulement).</li> </ul> </li> <li>❑ <math>\Gamma_i</math> désigne une grandeur dépendant de la nature du constituant « i ».</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'activité chimique (relative) d'une substance est une grandeur non dimensionnée, notée <math>a_i</math> dont la valeur dépend de l'état physique de la substance "i" et de l'échelle de composition.</li> <li>❖ La notion du coefficient d'activité, sera présentée à l'occasion de l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires (2<sup>ème</sup> année).</li> <li>❖ Aucune question de cours ne peut porter sur la notion de coefficient d'activité.</li> </ul>
3.3.3. Expression générale du potentiel chimique		$\mu_i^\phi = \mu_i^{\circ,\phi}(T) + R \times T \times \ln(a_i)$ <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ <math>\mu_i^{\circ,\phi}(T)</math> : est le potentiel standard du constituant i dans la phase <math>\phi</math> : "i" pur sous <math>p^\circ</math>.</li> <li>❖ <math>a_i</math> : est l'activité relative de "i" dans la phase <math>\phi</math>.</li> </ul>
i) Gaz parfait pur		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a = \Gamma = \frac{p}{p^\circ}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• p : désigne la pression du gaz parfait pur.</li> <li>• <math>p^\circ</math> : pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math>.</li> </ul> </li> <li>❖ Potentiel chimique :               <math display="block">\mu^{*,g}(T, p) = \mu^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)</math> </li> </ul>



Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<p><b>ii) Cas d'un constituant "i" dans un mélange de gaz parfaits</b></p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a_i = \Gamma_i = \frac{p_i}{p^\circ}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>p_i</math> : désigne la pression partielle de "i" dans le mélange gazeux.</li> <li>• <math>p^\circ</math> : pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math>.</li> </ul> </li> <li>❖ Potentiel chimique : <math>\mu_i^g = \mu_i^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)</math></li> </ul>
<p><b>iii) Corps condensé pur</b></p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a = \Gamma = 1</math></li> <li>❖ Potentiel chimique : <math>\mu^{*,cd} \approx \mu^{\circ,cd}(T)</math></li> </ul>
<p><b>iv) Cas d'un constituant "i" appartenant à un mélange liquide ou solide idéal</b></p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a_i = \Gamma_i = x_i^{cd}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>x_i^{cd}</math> est la fraction molaire du constituant "i" dans le mélange (liquide ou solide).</li> </ul> </li> <li>❖ Potentiel chimique : <math>\mu^{cd} = \mu^{\circ,cd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{cd})</math></li> </ul>
<p><b>v) Cas particulier d'un soluté (B) dans une solution infiniment diluée et idéale d'un solvant A</b></p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a_B = \Gamma_B = \frac{C_B}{C^\circ}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_B</math> : désigne la concentration molaire de "B".</li> <li>• <math>C^\circ</math> est la concentration standard ou concentration de référence <math>C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1000 \text{ mol.m}^{-3}</math>.</li> </ul> </li> <li>❖ Potentiel chimique : <math>\mu_B = \mu_B^{\circ,\infty}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{C_B}{C^\circ}\right)</math></li> <li>❖ <math>\mu_B^{\circ,\infty}(T)</math> : est le potentiel standard de B ; il correspond à un état hypothétique où B est à la concentration <math>C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}</math>, dans une solution du solvant A, considérée idéale et infiniment (<math>\infty</math>) diluée, sous la pression standard (<math>p^\circ</math>).</li> </ul>
<p><b>3.4. Identité d'Euler</b></p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pour un mélange à N constituants <math>G = \sum_i n_i \times \mu_i</math></li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>4. Applications à la réaction chimique</b>		
<b>4.1. Détermination de l'entropie de réaction</b>		$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \times S_i^\circ$
<b>4.2. Influence de la température sur <math>\Delta_r H</math> et <math>\Delta_r S</math> sans changement d'état physique (Loi de Kirchhoff) et avec un changement d'état physique.</b>	➤ Utiliser la loi de Kirchhoff.	
<b>4.3. Enthalpie libre de réaction</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Établir les conditions thermodynamiques de la spontanéité d'une transformation et de l'établissement d'un état d'équilibre dans un système fermé.</li> <li>❖ À signaler que l'affinité chimique <math>A = -\Delta_r G</math></li> </ul>
<b>4.4 Expressions de l'enthalpie libre d'une réaction <math>\Delta_r G</math></b>		
<b>4.4.1. En fonction de <math>\Delta_r H(T)</math> et <math>\Delta_r S(T)</math>.</b>		❖ $\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$
<b>4.4.2 En fonction des potentiels chimiques</b>		❖ $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \times \mu_i$
<b>4.4.3. En fonction des enthalpies libres de formation</b>		❖ $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \times \Delta_f G$

*Approche Doc. 1 : Importance des bases de données thermodynamiques des grandeurs standard dans les applications industrielles<sup>2</sup>.*

<sup>2</sup>Le but est de montrer comment la collecte des grandeurs thermodynamiques de référence permet d'accéder à des grandeurs thermochimiques telles que les enthalpies standard de réaction nécessaires à la conception de procédé.

## Chapitre 2 : Équilibres chimiques

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Notion de réaction totale et de réaction limitée</b>		
<b>2. Lois de Guldberg et de Waage (d'action de masse) et constante d'équilibre</b>		❖ Le produit réactionnel des activités sera symbolisé par : $\Pi = \prod_i a_i^{v_i}$
<b>2.1. Expression</b> $\Delta_r G = \Delta_r G_T^\circ + R \times T \times \ln(\Pi)$		
<b>2.2. Relation entre <math>\Delta_r G_T^\circ</math> et <math>K^\circ</math></b>		❖ Établir la relation $\Delta_r G_T^\circ = -R \times T \times \ln(K^\circ)$
<b>2.3. Variation de la constante d'équilibre avec la température : Loi de Vant' Hoff</b>		
<b>3. Lois de déplacement des équilibres</b>		
<b>3.1. Effet de la température</b> <b>3.2. Effet de la pression totale</b>		❖ Justifie qualitativement et quantitativement les effets de la variation de ces paramètres sur le déplacement de l'équilibre.
<b>3.3. Effet de la composition : (Effet de l'ajout d'un constituant actif gazeux et de celui d'un gaz inerte et effet de l'ajout d'un soluté pour une réaction en phase aqueuse</b>		❖ Dans le cas d'un constituant gazeux actif ou inerte, étudier les effets à T et V constants et à T et p constantes

*Approche Doc. 2 : Élaborations de la fonte ou du zinc.*

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>4. Règle des phases : Calcul de la variance d'un système</b> <b>4.1. Définition</b>		
<b>4.2. Calcul de la variance</b>	<p>➤ Calculer la variance dans le cas d'un équilibre chimique sans et avec une relation particulière et en présence ou non de gaz inerte.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ La règle des phases pour le calcul de la variance (F) est donnée, sans démonstration :  <math display="block">F = C + 2 - \varphi - k - r</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• C : nombre de constituant(s) chimique(s),</li> <li>• 2 : facteurs physiques d'équilibre (p et T),</li> <li>• <math>\varphi</math> : nombre de phase(s),</li> <li>• k : nombre d'équilibre(s) chimique(s) linéairement indépendants</li> <li>• r : nombre de relation(s) imposée(s) entre des facteurs d'équilibre de composition.</li> </ul> </li> <li>❖ Le calcul de la variance est effectué pour des systèmes homogènes et hétérogènes à l'état d'équilibre.</li> <li>❖ Ne pas traiter le cas des solutions ioniques.</li> <li>❖ Ne pas utiliser le terme variance réduite.</li> <li>❖ Utiliser le terme degré de liberté (à ne pas confondre avec la variance).</li> <li>❖ Calculer la variance dans le cas d'un équilibre chimique sans et avec une relation particulière et en présence ou non de gaz inerte.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>5. Les équilibre en solution aqueuse</b>		
<b>5.1. Les couples acide-base de Brønsted</b>		
Les réactions entres acides et bases		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Réactions selon Brønsted, autoprotolyse de l'eau définition de <math>K_a</math>, <math>K_b</math> et <math>K_e</math>.</li> <li>❖ Rappel des notions de pH, <math>pK_a</math>, <math>pK_b</math> et <math>pK_e</math></li> <li>❖ L'ordre des <math>pK_a</math>, permet de prévoir le sens dans quel sens est l'avancée une réaction. (règle du gamma).</li> </ul>
<b>5.2. Les réactions de complexation dans l'eau</b>		
<b>5.2.1. Définition</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir un complexe métallique <math>ML_n</math> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• M atome ou ion positif métallique.</li> <li>• L : ligand</li> </ul> </li> </ul>	
<b>5.2.2. Les réactions de dissociation et de formation des complexes</b>		Réactions de formation et de dissociation des complexes dans l'eau et définir $K_D$ et $K_f$
<b>5.3. Les équilibres de solubilité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir la précipitation, équilibre de dissociation, solubilité, solution saturée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Rappeler les conditions de précipitation et de saturation.</li> <li>❖ Donner les expressions de <math>K_s</math> et de <math>s</math></li> </ul>

*TP 1 : Dosage acido-basique suivi simultanément par virage d'un indicateur coloré et par pH-métrie.*

*TP 2 : Dosage acido-basique suivi par conductimétrie.*

*TP 3 : Solutions tampons : définition, préparation et composition, notion du pouvoir tampon et intérêt.*

*TP 4 : Détermination de la constante de dissociation d'un complexe (e.g.  $Ag(NH_3)_2^+$ ).*

*TP 5 : Détermination expérimentale de la solubilité de substances ionique - Effet de la nature du cation (ou de l'anion), effet de la température et/ou effet du pH.*

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>5.4. Les équilibres d'oxydoréduction</b>		❖ Rappeler les définitions liées à cette réaction : oxydation, réduction, oxydant, réducteur, couples d'oxydoréduction, degré d'oxydation et équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction.
<b>5.4.1. Les piles</b>		❖ Représenter, décrire et symboliser une pile.
<b>a) Le potentiel d'électrode</b>		❖ Le potentiel d'électrode E d'un couple redox Ox/red est par définition la différence du potentiel algébrique en circuit ouvert aux bornes de la pile constitué de l'électrode X étudiée et de l'électrode standard à hydrogène.
<b>b) Prévion d'une réaction d'oxydoréduction à partir de l'échelle de E°</b>		❖ Rappeler les conditions sur les E° pour qu'une réaction d'oxydo-réduction soit favorisée : la règle du gamma
<b>c) Expression de la force électromotrice d'une pile</b>		❖ $f.e.m. = \Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$
<b>d) Relation entre l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction et la f.e.m. de la pile correspondante.</b>		❖ Donner la relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta E$ : $\Delta_r G = -n \times F \times \Delta E$
<b>e) Formule de Nernst</b>		❖ Établir la relation : $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \times T}{n \times F} \times \text{Ln} \left( \prod_i a_i^{v_i} \right)$ ❖ Dédire la relation du potentiel d'un couple : $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{R \times T}{n \times F} \times \text{Ln} \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$
<b>f) Calcul d'un potentiel standard inconnu</b>		Introduire la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et E° pour un couple redox : Dans le sens de la réduction : $\Delta_r G^\circ = -n \times F \times E^\circ$

<b>Contenu</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>Commentaires</b>
5.4.2. Facteurs influençant les équilibres d'oxydo-réduction		
a) Influence du pH		
b) Influence de la complexation		
c) Influence de la précipitation		

*TP 6 : Dosages d'oxydoréduction : volumétrie et potentiométrie.*

### Chapitre 3 : Aspect thermodynamique de la corrosion humide : diagramme de Pourbaix (E-pH)

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Rappel de la thermodynamique des équilibres d'oxydo-réduction		❖ Relation de Nernst, Potentiel standard d'un couple redox ; Prédiction du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction
2. Convention de frontière utilisée pour l'oxydoréduction		On se limite à la convention atomique : ❖ À la frontière entre deux solutés (aq), les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ; ❖ •La somme des concentrations en atomes des espèces dissoutes est égale à $C_{\text{tracé}}$ .
3. Construction du diagramme E-pH		❖ La <b>construction</b> d'un diagramme avec dismutation n'est pas exigible.
a) Diagramme E-pH du Zinc	➤ Construire, indexer un diagramme E-pH.	• Se limiter aux espèces suivantes : $Zn_{(s)}$ , $Zn^{2+}$ , $Zn(OH)_{2(s)}$ et $Zn(OH)_4^{2-}$
b) Diagramme E-pH de l'eau.		
4. Domaine de stabilité et vocabulaire Domaine d'existence, domaine de prédominance, corrosion, passivation, immunité d'un métal.		.
5. Utilisation du diagramme		
5.1. Prédiction de réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse		
5.2. Stabilité d'une espèce en solution aqueuse	➤ Prévoir la réactivité d'un métal en milieu aqueux	❖ Superposition des deux diagrammes du zinc et de l'eau. ❖ La <b>lecture</b> d'un diagramme <b>indexé</b> présentant le cas d'une dismutation et <b>son exploitation</b> est exigible (À traiter en TD le diagramme E-pH du cuivre ou autre).
6. Limites des diagrammes E-pH		❖ Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre <b>thermodynamique</b> . Elles ne tiennent pas compte de l' <b>aspect cinétique</b> des réactions.

TP 7 : Diagramme de Pourbaix (construction –indexation-et exploitation)



## Chapitre 4 : Propriétés colligatives

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Tonométrie</b>	➤ Savoir établir, appliquer et interpréter la formule : $\Delta p = x_{\text{soluté}} \times p_{\text{solvant}}^{\circ}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Définir la molalité.</li> <li>❖ Analyser les propriétés colligatives des solutions.</li> <li>❖ Préciser qu'une propriété colligative dépend du nombre de particules de soluté présentes, et non pas de leur nature.</li> <li>❖ L'utilisation de la molalité, plutôt que de la molarité est justifiée par le fait que la molarité change avec la température alors que les propriétés colligatives décrivent des variations de température.</li> <li>❖ Les applications des propriétés colligatives seront limitées aux solutions non électrolytiques. On signalera à titre de remarque que si un électrolyte se dissocie en <math>i</math> particules, son effet sera <math>i</math> fois plus importants que celui d'un non-électrolyte de même concentration :  <math display="block">\Delta T_{\text{éb}} = i \times K_{\text{éb}} \times m \text{ et } \Delta T_{\text{cong}} = i \times K_{\text{cong}} \times m</math>                     (<math>i</math> présente le facteur de Van't Hoff).</li> <li>❖ L'élévation du point d'ébullition, <math>\Delta T_{\text{éb}}</math>, est directement proportionnelle à la molalité de la solution.</li> <li>❖ Signaler que les formules qui traduisent les propriétés colligatives sont d'autant plus précises que la concentration du soluté n'est pas très élevée.</li> <li>❖ Citer quelques applications pratiques des propriétés colligatives dans la vie courante.</li> <li>❖ Aux solutions non électrolytes, les propriétés colligatives peuvent être employées pour la détermination des masses moléculaires des solutés.</li> </ul>
<b>2. Ébulliométrie</b>	➤ Savoir établir, appliquer et interpréter la formule : $\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \times m$	
<b>3. Cryométrie</b>	➤ Savoir établir, appliquer et interpréter la formule : $\Delta T_{\text{cong}} = K_{\text{cong}} \times m$	
<b>4. Pression osmotique</b>	➤ Savoir établir, appliquer et interpréter la formule : $\pi = \frac{n \times R \times T}{V} = C \times R \times T$	

*Approche Doc. 3 : Applications de la pression osmotique dans le vivant*

## Chapitre 5 : Diagrammes de phase de corps purs

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Équilibre physique d'un corps pur sous deux phases : Relation de Clapeyron</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Établir la relation de Clapeyron :                             <math display="block">\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T \times (V_m^{*,\beta} - V_m^{*,\alpha})}</math> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se limiter au diagramme (p, T).</li> <li>❖ La relation de Clapeyron sera démontrée en utilisant les potentiels chimiques.</li> </ul>
<b>2. Construction d'un diagramme unaire</b>		
<b>2.1. Approche théorique</b>		
Courbe de vaporisation Courbe de sublimation	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir la pression de vapeur saturante.</li> <li>➤ Justifier le signe de la pente et établir les équations des courbes d'équilibre à partir de l'équation de Clapeyron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Donner les approximations (gaz parfait, <math>\Delta_{tra}H</math> indépendante de la température...). et déduire la relation de Clausius-Clapeyron                             <math display="block">\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cd \rightarrow vap} H_m^*}{R \times T^2} \times p</math> </li> </ul>
Courbe de fusion	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Justifier le signe de la pente et établir l'équation de la courbe de l'équation de Clapeyron</li> </ul>	
<b>2.2. Approche expérimentale</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'approche expérimentale est limitée à l'exploitation des courbes d'analyses thermiques.</li> </ul>
<b>3. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés cristallines</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se limiter à présenter des exemples de diagrammes.</li> <li>❖ Notion d'allotropie ne fera pas l'objet d'applications</li> </ul>

*Approche Doc. 4 : Fluides supercritiques<sup>3</sup>.*

<sup>3</sup> Cette approche peut être répertoriée en deux parties : 1-Intérêt et importance des fluides supercritiques dans une grande variété d'applications (système de délivrance de médicaments contrôlés, la prévention de la pollution et l'assainissement, les méthodes de pulvérisation de peintures et revêtements, bioséparation, etc.). 2-Importance de la variation de la solubilité en fonction de la pression, dans les processus fluide supercritique, lorsque le solvant est un fluide supercritique. Ceci permet la réalisation de nombreux procédés qui seraient autrement très difficile à réaliser.

## Chapitre 6 : Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Généralités et définitions</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Les gaz sont supposés parfaits, les gaz réels sont hors programme.</li> <li>❖ Certaines notions déjà introduites en 1<sup>ère</sup> année sont à rappeler brièvement (calcul de la variance, vaporisation d'un système, pression de vapeur saturante, fraction molaire et fraction massique).</li> </ul>
<b>2. Miscibilité totale à l'état liquide</b> <b>2.1. Cas d'un mélange liquide idéal</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir une solution idéale.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre</li> <li>❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>❖ Appliquer la règle des segments inverses.</li> <li>❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul>
<b>2.1.1. Diagramme isotherme : <math>p = f(\text{composition})</math></b>		
<b>2.1.1.1 Expressions des potentiels chimiques</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Les expressions des potentiels chimiques sont rappelées.</li> </ul>
<b>2.1.1.2. Loi de Raoult</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ La loi de Raoult est démontrée en utilisant les potentiels chimiques.</li> </ul>
<b>2.1.1.3. Construction et indexation du diagramme</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Établir les équations de la courbe de vaporisation isotherme et celle de rosée isotherme dans le cas de mélanges liquides idéaux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Approche expérimentale : corrélation entre les courbes <math>p = f(\text{temps})</math> et les diagrammes binaires.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>2.1.2. Diagramme isobare :</b> <b>T=f(composition)</b> <b>a) Allure et Indexation</b> <b>b) Courbes d'analyse thermique.</b>		❖ Approche expérimentale : corrélation entre les courbes d'analyses thermiques et les diagrammes binaires.
<b>2.1.3. Règle des segments inverses</b>	➤ Établir la règle des segments inverses.	❖ Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés
<b>2.1.4. Application : Distillation fractionnée</b>	Déterminer la nature du distillat et de résidu.	❖ La détermination du nombre de plateaux est hors programme.
<b>2.2. Cas d'un mélange non idéal ou réel</b> <b>2.2.1. Diagramme isotherme</b> <b>a) écart faible à la loi de Raoult</b>		On donner l'allure du diagramme déformé sans azéotrope
<b>b) Écart important à la loi de Raoult-azéotrope-</b>	➤ Définir un mélange azéotrope. ➤ Citer les différences entre azéotrope et corps pur.	❖ On donnera uniquement l'allure du diagramme dans les deux cas : ❖ Déviation positive par rapport à la loi de Raoult : $\Delta_{\text{mel}}H > 0$ endothermique. ❖ Déviation négative par rapport à la loi de Raoult $\Delta_{\text{mel}}H < 0$ exothermique. ❖ Discuter l'écart des pressions partielles par apport aux deux lois limites : loi de Raoult et loi de Henry.
<b>2.2.2. Diagramme isobare</b>		• On donnera uniquement l'allure des diagrammes. • Azéotrope positif : maximum de p (écart positif) = minimum de T. • Azéotrope négatif : minimum de p (écart négatif) = maximum de T.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>3. Miscibilité partielle à l'état liquide :</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>• Déterminer la composition d'un système en équilibre</li> <li>• Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>• Appliquer la règle des segments inverses.</li> <li>• Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul>
a) Allure du diagramme isobare sans interférence liquide-vapeur – Courbe de démixtion		
b) Allure du diagramme isobare avec interférence liquide-vapeur – hétéroazéotrope-		
c) Lecture et utilisation du diagramme		
<b>4. Miscibilité nulle à l'état liquide</b> a) Allure du diagramme isobare. b) Lecture et utilisation du diagramme		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>• Déterminer la composition d'un système en équilibre.</li> <li>• Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>• Appliquer la règle des segments inverses.</li> <li>• Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul>

*TP 8 : Construction expérimentale d'un diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un système binaire<sup>4</sup>.*

<sup>4</sup>construction expérimentale moyennant des courbes d'analyses thermiques.

## Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phase solide-liquide

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Miscibilité totale à l'état solide</b> <b>1.1. Allure du diagramme</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On se limitera à l'étude des diagrammes solide-liquide dans le cas d'une miscibilité totale à l'état liquide.</li> <li>❖ Les diagrammes de phases qui présentent des transitions polymorphiques sont hors programme.</li> <li>❖ Présenter les allures des diagrammes : à un et à deux fuseau(x).</li> </ul>
<b>1.2. Lecture et utilisation du diagramme</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>• Déterminer la composition d'un système en équilibre.</li> <li>• Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>• Appliquer la règle des segments inverses.</li> <li>• Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul>
<b>1.3. Applications pour la purification</b> - Méthode de la zone fondue - Technique de la cristallisation fractionnée		
<b>2. Miscibilité partielle à l'état solide</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On se limitera aux cas des diagrammes présentant une eutexie ou une préteuxie (l'eutectoïde et le péritectoïde sont hors programme).</li> <li>❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre.</li> <li>❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>❖ Appliquer la règle des segments inverses.</li> <li>❖ • Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>3. Miscibilité nulle à l'état solide</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires.</li> <li>❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre.</li> <li>❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire.</li> <li>❖ Appliquer la règle des segments inverses. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.</li> </ul> </li> </ul>
<b>4. Composés intermédiaires définis à fusion congruente et à fusion non congruente.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Ne pas traiter le cas des composés intermédiaires non définis.</li> </ul>

*Approche Doc. 5: l'usage des diagrammes d'équilibre liquide-solide pour l'élaboration des métaux et alliages.*

*TP 9 : Diagrammes d'équilibre isobare de phases liquide-solide d'un système binaire<sup>5</sup>*

---

<sup>5</sup>construction expérimentale moyennant des courbes d'analyses thermiques

## Thème 2 : Cinétique chimique

L'objectif de cet enseignement est de permettre à l'étudiant d'acquérir les éléments de base de la cinétique, seule discipline basée exclusivement sur les données expérimentales indispensable à la maîtrise des techniques et méthodes d'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique.

Cette science permet de manipuler la notion des temps associée à une réaction et d'explorer les mécanismes réactionnels.

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit savoir :

- modéliser ou simplifier un problème complexe ;
- utiliser différents outils graphique, numérique, analytique ;
- repérer les informations ou les paramètres importants pour la résolution d'un problème.



## Chapitre 8 : Cinétique chimique

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Introduction</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Rappel de :               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Relation entre la thermodynamique et la cinétique.</li> <li>○ Processus rapide, lent et instantané.</li> <li>○ Durée liée à une transformation donnée.</li> <li>○ Avancement d'une réaction (définition et bilan de matière).</li> </ul> </li> </ul>
<b>2. Cinétique formelle</b>		
<b>2.1. Notion de vitesses en cinétique chimique</b>		
<b>2.1.1. Expressions des vitesses</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Vitesse de formation (<math>v_f</math>) et vitesse de disparition d'une espèce chimique (<math>v_d</math>).</i></li> <li>- <i>Vitesse moyenne.</i></li> <li>- <i>Vitesse instantanée.</i></li> <li>- <i>Vitesse de réaction.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Exprimer la vitesse de formation ou de disparition d'un constituant.</li> <li>➤ Définir la vitesse volumique de réaction pour un système fermé</li> <li>➤ Relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse de formation ou à la vitesse de disparition d'un constituant.</li> </ul> $v = k \times [A]^{m_A} \times [B]^{m_B}$	
<b>2.1.2. Notion de temps de demi-réaction <math>t_{1/2}</math></b>		
<b>2.2. Détermination expérimentale de l'ordre global et/ou des ordres partiels</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pour les méthodes expérimentales :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Se limiter à une présentation brève de quelques méthodes chimiques (dosage volumétrique) et physiques (conductimétrie, mesure d'absorbance dans le visible, pH-métrie).</li> <li>- Citer les contraintes de ces méthodes.</li> </ul> </li> <li>❖ Le principe et la procédure feront l'objet d'une séance de TP.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>2.3. Facteurs cinétiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Connaître les concepts nécessaires à l'étude cinétique d'une réaction chimique.</li> <li>➤ Connaître les différents facteurs cinétiques.</li> </ul>	❖ Rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température et catalyseur).
<b>2.4. Loi de vitesse</b> Ordre d'une réaction, Constante de vitesse		❖ $v = k \times [A]^{m_A} \times [B]^{m_B}$ : avec : <ul style="list-style-type: none"> <li>- ordre partiel par rapport à un réactif : donnée i : <math>m_i</math> (ou <math>n_i</math>),</li> <li>- ordre globale de la réaction : m (ou n),</li> <li>- k : constante de vitesse.</li> </ul>
<b>2.5. Influence de la température sur les constantes de vitesse</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Relation entre la constante de vitesse et la température : Loi empirique d'Arrhenius</li> <li>- Énergie d'activation.</li> <li>- Complexe activé.</li> <li>- Profil énergétique Complexe activé.</li> </ul>	➤ Connaitre la loi d'Arrhenius et savoir l'utiliser.	
<b>2.6. Méthodes expérimentales de la détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple</b>		❖ L'étude concerne des réactions de type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lois de vitesse :  <math>v = k \times [A]^{n_A} \times [B]^{n_B}</math> : équation à 3 inconnues :                k, <math>n_A</math> et <math>n_B</math></li> <li>- Les ordres m et n sont : 0, 1 ou 2.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>2.6.1. Simplification de la loi de vitesse</b> - Mélange non stœchiométrique : Méthode de dégénérescence de l'ordre - Mélange stœchiométrique :		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Notion de constante apparente de vitesse</li> <li>❖ Loi de vitesse simplifiée.</li> </ul>
<b>2.6.2. Détermination des ordres partiels</b>		
<b>a) Méthode intégrale</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Permet de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif en défaut</li> <li>❖ Permet de déterminer l'ordre global de la réaction</li> <li>❖ Postuler un ordre et intégrer la loi de vitesse et exploiter cette loi sous forme de tracé d'une droite ou d'un calcul de la constante de vitesse à différents instants</li> </ul>
<b>b) Méthode de temps de demi-réaction</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Étude de l'évolution de <math>t_{1/2}</math> en fonction de la concentration initiale <math>C_0</math> et déduire l'ordre en se basant sur le profil de concentration (loi cinétique intégrée de vitesse).</li> </ul>
<b>c) Méthodes de vitesses initiales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Savoir exploiter des données expérimentales pour retrouver l'ordre d'une réaction, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Détermination des vitesses initiales pour différentes concentrations initiales de A, puis traçage de : <math>\ln(v_0) = f(\ln([A_0]))</math> : si la loi de vitesse est simplifiée.</li> <li>❖ Détermination des vitesses initiales pour différentes concentrations initiales de A et B puis calcul du rapport des vitesses initiales : si la loi de vitesse n'est pas simplifiée.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>3. Cinétique des réactions complexes</b> Lois et types des courbes cinétiques traduisant les réactions parallèles (jumelles) et successives.		❖ Introduction à la notion de contrôle cinétique et thermodynamique. Approximation de l'état quasi-stationnaire AEQS (principe de Bodenstein) énoncé et conséquence
<b>4. Étude des mécanismes réactionnels</b> 4.1. Description des mécanismes réactionnels. 4.2. Types de mécanismes et expression de la loi vitesse de la réaction. a) Cas d'un mécanisme réactionnel composé de réactions par stades (SN1, SEAr, SNAr....). b) Cas d'un mécanisme réactionnel composé de réactions en chaîne (chaîne linéaire ou ramifiée). c) Cas d'une réaction de polymérisation (polymérisation anionique, cationique,		❖ Définitions d'un acte élémentaire. ❖ Propriétés des étapes élémentaires. ❖ Notion d'intermédiaire réactionnel (radicaux, ions positifs et négatifs.) et d'état de transition. ❖ Surface d'énergie potentielle (On présentera le diagramme énergie potentielle en fonction du coordnat de réaction).
<b>5. Notions élémentaires de la catalyse</b> a) Définition b) Mode d'action d'un catalyseur.- Notions de catalyse homogène et hétérogène. c) Catalyse enzymatique.		❖ On se limite à citer des exemples

*TP 10 : Détermination de l'ordre d'une réaction chimique et/ou Détermination de l'énergie d'Arrhenius.*

## Annexe Bibliographique

E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quark, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami and A.J. Thor, *"Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry"*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Green Book, troisième édition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge (2008).

# **Programme de Chimie organique 2<sup>ème</sup> année BG**

## Table des matières

Volume horaire .....	3
Table approches documentaires .....	4
Table travaux pratiques .....	4
Chapitre 1 : Intermédiaires réactionnels .....	6
Chapitre 2 : Les alcènes .....	7
Chapitre 3 : Les alcynes .....	8
Chapitre 4 : Le benzène et ses dérivés .....	9
Chapitre 5 : Les dérivés halogénés .....	10
Chapitre 6 : Les organomagnésiens .....	11
Chapitre 7 : Les alcools .....	12
Chapitre 8 : Les dérivés carbonylés : cétones et aldéhydes .....	13
Chapitre 9 : Les acides carboxyliques et leurs dérivés .....	14

## Volume horaire

### SECTION BG2-organique

		Volume horaire hebdomadaire	C	TD	TP	Coefficient
		4H45min	3h	45min	1h	X (à réviser)
semestre 1	Chimie gen		3h	45 min		X
Semestre 2	Chimie gen		1h 30min	15 min		X/2
	Chimie Org		1h 30min	30 min		X/2

### Découpage horaire

Thème	Chapitre	semaine	Cours/h	TD/h	C+TD/h
Introduction à la réactivité	1. Les intermédiaires réactionnels	1	1,25	0,25	1,5
Les Hydrocarbures	2. Les alcènes	2	2,5	0,5	3
	3. Les alcynes	1	1,25	0,25	1,5
	4. Les composés aromatiques	1,5	1,875	0,375	2,25
Les dérivés halogénés	5. Les dérivés halogénés	2	2,5	0,5	3
	6. Les organomagnésiens	1	1,25	0,25	1,5
Les composés oxygénés	7. Les alcools	1,5	1,875	0,375	2,25
	8. Les dérivés carbonylés	2	2,5	0,5	3
	9. Les acides carboxyliques et leurs dérivés	2	2,5	0,5	3
	total	14	17,5	3,5	21



## Table approches documentaires

Approche Doc. 1 : synthèse peptidique .....	14
---	----

## Table travaux pratiques

TP 1 : Synthèse d'un composé organique.....	10
TP 2 : Synthèse d'un composé organique.....	12
TP 3 : Synthèse d'un composé organique.....	14

# Thème : Chimie Organique

Les transformations chimiques en biologie suivent les mêmes mécanismes que celles effectuées par un chimiste organicien. Seules les conditions opératoires (température, solvant, catalyseur) sont différents. Nous nous proposons dans le présent enseignement de fournir aux étudiants un apprentissage de l'essentiel des mécanismes réactionnels à travers l'étude de la réactivité des principales fonctions chimiques.

## Chapitre 1 : Intermédiaire réactionnels

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1- Types de réactifs (nucléophiles, électrophiles et radicaux)		
2- Intermédiaire réactionnels en chimie organique (carbanions, carbocations et radicaux carbonés)		❖ On présente les principaux modes de formation, leurs structures et leurs stabilités.

## Chapitre 2 : Les alcènes

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>I- Réactions d'addition :</b>		
<b>1- Addition électrophile ionique (A<sub>E</sub>) de :</b> * Additions électrophiles : HX, H <sub>2</sub> O et Br <sub>2</sub> * Additions radicalaires : HX (effet Karash)* BrOH * Additions concertées : H <sub>2</sub> et BH <sub>3</sub>	➤ <i>Maîtriser les flèches courbes pour décrire un mécanisme.</i> ➤ <i>Reconnaitre une réaction régiosélective (règle de Markovnikov) et une réaction stéréospécifique (syn- et anti-addition).</i>	
<b>2- Réactions d'oxydation</b> - Oxydation forte : Ozonolyse et KMnO <sub>4</sub> concentré - Oxydation ménagée : KMnO <sub>4</sub> dilué et peracides		❖ On détaille tous les mécanismes mis en jeu ❖ Pour l'hydrogénation, on se limite au catalyse hétérogène (cat. : Pt, Ni et Pd) ❖ Dans les réactions de coupure oxydante, seul le mécanisme simplifié de l'ozonolyse (passage par l'ozonide) est donné ❖ Pour l'hydrolyse des époxydes, on se limite au cas de milieu basique
<b>3- Test caractéristique des composés éthyléniques</b>	➤ <i>Régiosélectivité et stéréospécificité de l'ouverture de l'époxyde par l'ion hydroxyde.</i>	❖ Test à l'eau de brome

## Chapitre 3 : Les alcynes

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Réaction d'addition :</b> - Hydrogénation catalytique : Complète et partielle - Hydratation - Hydroboration des alcynes vrais		❖ On donne le mécanisme simplifié de l'hydratation acide (passage par une forme énolique). ❖
<b>2- Réaction spécifique de l'alcyne vrai</b>		❖ Détailler le mécanisme de l'hydroboration
<b>3- Tests caractéristiques des alcynes</b>	➤ <i>Caractère nucléophile de l'ion acétylure correspondant</i>	❖ Tests au nitrate d'argent ammoniacal et au chlorure cuivreux ammoniacal ❖ On présente le complexe

## Chapitre 4 : Le benzène et ses dérivés

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1 Mécanisme général de la SE</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On donne les modes d'obtention de l'électrophile correspondant (dans l'alkylation on donne un exemple de réarrangement de carbocation)</li> <li>❖ L'acylation suivie d'une réduction est une alternative pour obtenir les dérivés n-alkylés (donner uniquement les réactifs des réactions de réduction de Clemmensen et de Wolf -Kishner)</li> </ul>
<b>2- Monosubstitution du benzène :</b>		
Réactions de nitration Réaction d'halogénéation Réaction d'alkylation et d'acylation (réaction de FRIEDEL et CRAFTS) Réaction de sulfonation		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On présente le phénomène d'hyper-conjugaison (cas du toluène par exemple)</li> </ul>
<b>3- Substitution du benzène monosubstitué - Règles de Holleman</b>		
* Groupes méta-directeurs * Groupes ortho/para-directeurs		

## Chapitre 5 : Les dérivés halogénés

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Réactions de substitution nucléophile : SN1 et SN2</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>❖ Détailler les deux processus de la réaction.</li><li>❖ Facteurs à étudier : la cinétique, la stéréochimie, l'effet de solvant, la structure du substrat, nature du nucléophile.</li><li>❖ Dans SN1, on montre, sur un exemple, le réarrangement de carbocation (mésomérie et transposition).</li><li>❖ Dans SN2, on évoque l'inversion de Walden.</li><li>❖ Notion de régiosélectivité (règle de Saitzeff)</li><li>❖ Donner des exemples d'élimination anti-Saitzeff (base encombrée, élimination d'hoffmann).</li><li>❖ Préparation d'alcynes par double déshydrobromation de dérivés 1,2-dibromés obtenus par bromation d'alcènes.</li></ul>
<b>2- Réactions d'élimination E1 et E2</b>		
<b>3- Compétition substitution / élimination</b>		

*TP 1 : Synthèse d'un composé organique*

## Chapitre 6 : Les organomagnésiens

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Mode d'obtention à partir de dérivés halogénés.</b>	➤ Utilisation des organomagnésiens pour créer de nouvelles liaisons C-C à partir des groupes C=O.	❖ Insister sur les conditions expérimentales  ❖ Détailler le mécanisme pour les dérivés halogénés en précisant l'aspect stéréochimique.
<b>2- Réactions d'addition nucléophile</b> Cétones et aldéhydes, les dérivés d'acide (halogénures d'acide, esters et amide) et le gaz carbonique	➤ <i>Retrouver la structure du produit formé suite à l'addition d'un organomagnésien sur l'un des électrophiles étudiés. De même, prévoir la structure de l'organomagnésien ainsi que celle du dérivé carbonyle à partir de l'alcool obtenu.</i>	



## Chapitre 7 : Les alcools

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Réactivité due au caractère acide :</b> action des amidures, des organomagnésiens et du sodium	➤ <i>Caractère basique et nucléophile de l'alcoolate obtenu. Synthèse de Williamson.</i>	
<b>2- Réactivité due au caractère basique :</b> * déshydratation intramoléculaire et intermoléculaire * Substitution du groupe hydroxyle par un halogène : $\text{SOCl}_2$ , $\text{PX}_3$ et $\text{PX}_5$ (X = Cl ou Br)		❖ Détailler le mécanisme de la déshydratation ❖ La substitution du groupe hydroxyle est donnée sans mécanisme.
<b>3- Réactions d'oxydation</b> Alcool primaire ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou pyridinium chlorochromate : PCC), alcool secondaire	➤ <i>Justifier le choix de l'oxydant dans le cas d'un alcool primaire selon qu'on veut s'arrêter au stade de l'aldéhyde ou poursuivre l'oxydation vers l'acide carboxylique correspondant.</i>	❖ Pour les primaires, on cite le cas de l'utilisation du pyridinium chlorochromate (P.C.C.)

*TP 2 : Synthèse d'un composé organique*

## Chapitre 8 : Les dérivés carbonylés : cétones et aldéhydes

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Réactions d'additions nucléophiles : Ion cyanure, eau, alcools et éthylène glycol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <i>Comment une catalyse acide augmente la réactivité du groupe carbonyle</i></li> <li>➤ <i>Justifier la nécessité d'utiliser l'éthylène glycol pour protéger un carbonyle dans une synthèse.</i></li> </ul>	❖ Prendre comme exemple, l'hémiacétalisation du glucose (intramoléculaire) : représentation de Haworth
<b>2- Réactions de réduction : - Réduction par LiAlH<sub>4</sub> ou NaBH<sub>4</sub>.</b>		❖ Pour la réaction de réduction, on donne un mécanisme simplifié. ❖
<b>3- Réaction de Wittig</b>		❖ Mécanisme détaillé à partir de la triphénylphosphine ❖
<b>4- Réactivité de l'hydrogène en α du groupe carbonyle CO : aldolisation/ cétolisation et crotonisation</b>	➤ <i>Retrouver les deux dérivés carbonylés à partir du produit de condensation</i>	❖ Pour les condensations mixtes, on se limite aux cas de condensations intermoléculaires entre un aldéhyde et une cétone.
<b>5- Tests caractéristiques des cétones et des aldéhydes</b>		❖ DNPH, Tollens, Liqueur de Fehling et Test haloforme

## Chapitre 9 : Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Réactivité des acides carboxyliques :</b> - Réaction de substitution du groupe OH par un chlore : avec $\text{SOCl}_2$ , $\text{PCl}_3$ et $\text{PCl}_5$ - Réactivité avec les alcools (réaction d'estérification) - Réaction de réduction par $\text{LiAlH}_4$	➤ <i>Intérêt synthétique de la fonction acide</i>	❖ La réaction de réduction est donnée sans mécanisme. ❖ le mécanisme du diazométhane
<b>2- Réactivité des dérivés d'acides :</b> - Réaction de saponification des esters - Condensation de Claisen - Réduction de Rosenmund - Réduction des esters et des amides par $\text{LiAlH}_4$ - Action d'amines et d'alcools sur les chlorures d'acide : préparation d'amides et d'esters		❖ On détaille les mécanismes des réactions de saponification et de Claisen.
<b>3- Synthèse peptidique</b>		❖ On évoque sans mécanismes les 3 étapes de protection, d'activation et de déprotection.

*Approche Doc. 1 : synthèse peptidique*

*TP 3 : Synthèse d'un composé organique*