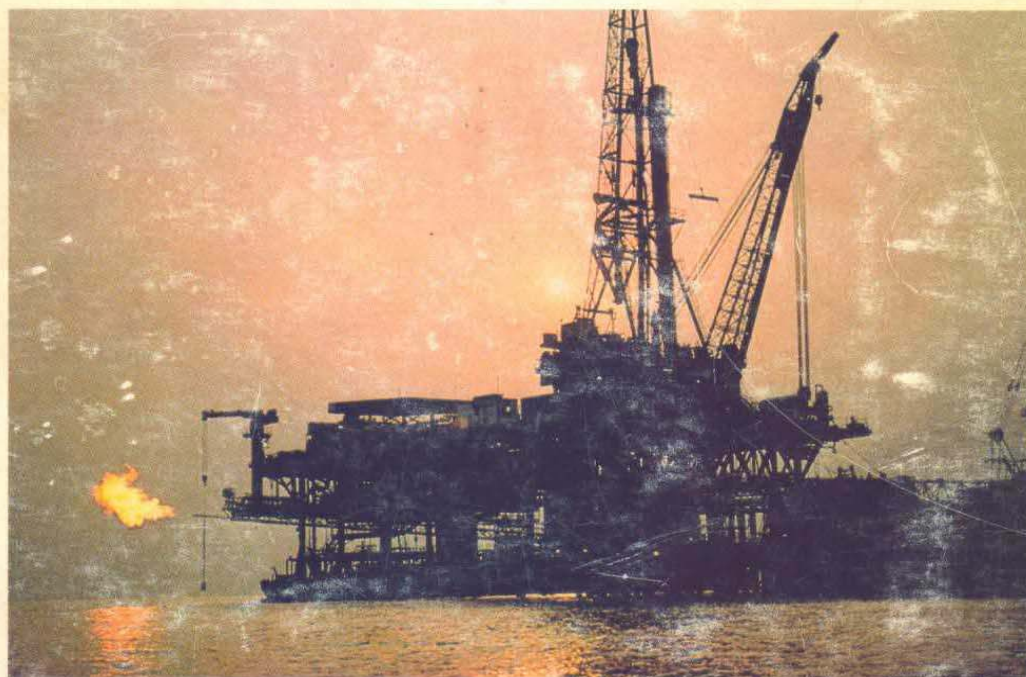


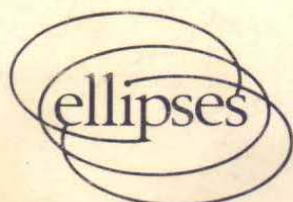
D. G U I G N A R D

C H I M I E
O R G A N I Q U E
&
C I N E T I Q U E C H I M I Q U E

AUX CONCOURS D'ENTREE DES GRANDES ECOLES



cours développé & problèmes des concours



Tome I

MATHEMATIQUES SUPERIEURES
SUP. T -- BIO MATH. SUP. -- VÉTO
Premier CYCLE UNIVERSITAIRE

TABLE DES MATIERES

<i>Avertissement</i>	3
<i>Programmes de chimie</i>	4
PREMIERE PARTIE	11
CHAPITRE I	
VITESSE DE RÉACTION	11
I Vitesse de réaction	11
A. Les phénomènes expérimentaux	11
B. Étude qualitative des facteurs influençant la cinétique	12
C. Notion de vitesse de réaction	12
D. Ordre et constante de vitesse de réaction	14
II Étude des réactions d'ordre simple : 0, 1, 2 rarement 3	16
A. Ordre zéro	16
B. Ordre un	17
C. Étude des réactions d'ordre deux	31
III Influence de la température sur la vitesse de réaction : l'énergie d'activation	40
A. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation	40
B. Exercices	41
C. Problèmes récapitulatifs	43
CHAPITRE II	
NOTION DE MÉCANISME DE RÉACTIONS	51
I Décomposition d'une réaction globale en actes élémentaires	51
A. Étude à partir d'un exemple	51
B. Généralisation	54
II Étude des réactions réversibles	55
A. Réaction directe et inverse du 1er ordre	56
B. Réaction directe et inverse du 2nd ordre	57
III Étude des réactions successives	63
A. Schéma : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	63
B. Schéma : $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_{-1}} B \xrightarrow{k_2} C$	74
C. Schéma : $A \xrightarrow{k_1} B$ $\quad \quad \quad \begin{matrix} k_3 \searrow & \swarrow k_2 \\ & C \end{matrix}$	77

IV Les réactions parallèles	79
A. Réactions jumelles	80
B. Réactions concurrentes	81
V Mécanismes réactionnels	83
A. Complexe activé et intermédiaires réactionnels	83
B. Formes intermédiaires réactionnelles ou centres actifs	85
VI Méthodes de détermination expérimentales des mécanismes réactionnels	86
A. Utilisation des éléments marqués	86
B. Utilisation de l'effet isotopique	86

CHAPITRE III LES RÉACTIONS EN CHAÎNE 89

I Exploitation d'un exemple : la synthèse de HBr	89
A. Rappels des résultats	89
B. Étude des différentes étapes du mécanisme de réactions en chaîne	91
II Étude de quelques réactions en chaîne droite	92
III Caractéristiques des réactions en chaîne	110
A. Réactions en chaînes linéaires	110
B. Réactions en chaîne à ramification directe	115
C. Caractères généraux des réactions en chaîne	116
IV Problème récapitulatif (ENSI 83 option P)	117

CHAPITRE IV LA CATALYSE 121

I Mise en évidence expérimentale et essai de définition	121
A. Mise en évidence expérimentale	121
B. Essai d'une définition d'un catalyseur	123
II La catalyse homogène	124
A. Expérience	124
B. Loi de la cinétique homogène	125
C. L'auto-catalyse	129
D. Catalyse par les enzymes	134
III La catalyse hétérogène	140
A. Étude expérimentale	140
B. Caractères généraux de la catalyse hétérogène	141
C. L'acte catalytique	141
D. Poisons - Inhibiteur	145
E. Effet promoteur	146

DEUXIEME PARTIE	147
CHAPITRE V	
INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE	
PARTICULARITÉS DE LA CHIMIE DU CARBONE	147
A. L'atome de carbone et ses liaisons	147
B. Particularités de la chimie du carbone	148
C. Mécanismes particuliers des réactions	149
D. Évolution de la chimie organique	151
CHAPITRE VI	
DÉTERMINATION D'UNE FORMULE EN CHIMIE ORGANIQUE	152
I Recherche d'une formule brute	152
A. Identification et dosage de l'échantillon	152
B. Analyse élémentaire	156
C. Recherche de la masse molaire	156
II Recherche d'une formule développée	158
III Identification d'un groupement fonctionnel en infra-rouge	160
A. Principe de l'absorption infra-rouge	160
B. Exercice d'application (INA - ENSA 1982)	162
C. Renseignements fournis par l'étude des spectres IR	165
IV Fonctions chimiques organiques fondamentales	167
V Principales règles de nomenclature	169
VI Conclusions	171
CHAPITRE VII	
STÉRÉOCHIMIE	174
I Structure stérique des molécules	174
A. Représentation spatiale des molécules	174
B. Analyse conformationnelle	176
C. Stéréoisomères géométriques : étude des configurations	180
D. Étude des systèmes conjugués	188
E. Étude des cycles : le cyclohexane	190
II Isomérisation optique	195
A. Mise en évidence expérimentale	195
B. Les cas d'énantiomérisation	198
C. Exemples d'application	206
CHAPITRE VIII	
EFFET INDUCTIF ET EFFET MÉSOMÈRE	221
I Polarité - Polarisabilité des liaisons	221
II Polarisation des liaisons par effet inductif	223

III	L'effet mésomère	226
IV	Exercices d'application	230
V	Rupture des liaisons en chimie organique	234
CHAPITRE IX		
MÉCANISME DE LA SUBSTITUTION RADICALAIRE HALOGÉNÉE		235
I	Le groupement fonctionnel des alcanes	235
II	Substitution radicalaire halogénée	236
III	Exercices d'application	243
CHAPITRE X		
DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES		252
I	Présentation et propriétés générales	252
	A. Étude du groupement fonctionnel	252
	B. Obtention	253
	C. Propriétés physiques et spectroscopiques	253
	D. Prévisions des propriétés chimiques	253
II	Mécanismes de substitution nucléophile	254
	A. Mécanisme SN_2	254
	B. Mécanisme SN_1	256
	C. Récapitulation	259
	D. Quelques exceptions	259
	E. Importance des réactions de substitution nucléophile en chimie organique	260
III	Réactions d'élimination	262
	A. Mécanisme E_1	262
	B. Mécanisme E_2	266
IV	Autres propriétés	268
	A. Action sur les métaux	268
	B. Cas où X exerce un effet inductif $-I$ maximum	268
V	Applications	271
	A. Fin du problème INA-ENSA 1979	271
	B. Exercice : Réactions de substitution nucléophile Centrale/Sup'Elec 1982 (option M)	272
	C. Exercice : Centrale/Sup'Elec 1983 (option P')	273
	D. Exercice : Obtention d'un amino alcool noté (α) ENSI Chimie Sud 1983	274
	E. Exercice	276
	F. Exercice : fin de ENSI Chimie Sud 1984	277
	G. Exercice : Caractérisation d'un mécanisme en chimie organique (Véto 1979)	278
	H. Exercice : Retour à la cinétique chimique (Travaux ruraux de Strasbourg 1982)	281
	I. Exercice : Dérivés halogénés des alcanes et cinétique (ENS Fontenay/St-Cloud 1983)	282