

Programme de colle pour la semaine n°4 (13 au 17 octobre)

Chimie :

Activation de l'aptitude nucléofuge

Notions et contenus	Capacités exigibles
Substitution nucléophile aliphatique Formation et réactivité d'esters sulfoniques : — conversion d'un alcool en ester sulfonique; — formation de composés par substitution nucléophile sur un ester sulfonique; mécanismes limites. Conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène; mécanismes limites.	Comparer les réactivités des liaisons carbone-oxygène dans le cas des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxoniums. Commenter, dans une synthèse multi-étapes, le choix de l'activation d'un alcool par protonation ou par passage par un ester sulfonique.
β-élimination Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : mécanisme limite E1. Réactions de β -élimination sur les halogénoalcane et sur les esters sulfoniques en série acyclique : mécanisme limite E2. Compétition substitution-élimination.	Prévoir ou interpréter la régiosélectivité et la stéréosélectivité d'une β -élimination en milieu acide sur un alcool. Prévoir ou interpréter la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β -élimination sur un halogénoalcane ou sur un ester sulfonique. Interpréter la formation de plusieurs produits par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

Activation du caractère électrophile

Notions et contenus	Capacités exigibles
Addition nucléophile Activation électrophile du groupe carbonyle. Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales, mécanisme. Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose; glucopyranoses, anomérie, conformations; mutarotation du glucose.	Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un acétal. Représenter le cyclohexane, un cyclohexane monosubstitué et un glucopyranose dans leur conformation la plus stable. Interpréter la mutarotation du glucose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation.
Addition nucléophile suivie d'élimination Synthèse des esters par activation du groupe carboxyle <i>in situ</i> par protonation, mécanisme. Hydratation-hydrolyse acide des nitriles et hydrolyse acide des esters et des amides; mécanismes.	Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un ester ou l'hydrolyse acide d'un ester, d'un amide ou d'un nitrile.

Activation du caractère nucléophile

Notions et contenus	Capacités exigibles
Substitution nucléophile aliphatique Activation nucléophile des alcools et phénols : formation d'alcoolates par réaction acido-basique. Synthèse d'éther-oxydes par la méthode de Williamson; mécanisme. Formation d'ions énolate : acidité de l'atome d'hydrogène en position α d'un groupe carbonyle. Équilibre céto-énolique. Généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position α d'un groupe π -accepteur. C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite S_N2 .	Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de plusieurs produits à partir de résultats expérimentaux fournis. Justifier l'acidité d'un composé énolesable. Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto. Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énolesables.

Chapitre 1 : Activation de l'aptitude nucléofuge

I. Pourquoi activer l'aptitude nucléofuge d'un groupement ?

II. Substitution nucléophile aliphatique

III. β -élimination : passage aux dérivés éthyléniques

IV. Compétition substitution / élimination

Chapitre 2 : Activation du caractère électrophile - cas des groupes carbonyle et carboxyle

I. Activation du groupe carbonyle – Additions nucléophiles (A_N)

1. Activation électrophile du groupe carbonyle
2. Acétalisation des aldéhydes et des cétones
3. Hémi-acétalisation acido-catalysée du glucose

II. Activation du groupe carboxyle – Additions nucléophiles (A_N) suivie d'une élimination (E)

1. Activation électrophile du groupe carboxyle
2. Application à la synthèse des esters : estérification de Fisher

III. Généralisation à l'activation électrophile d'autres groupes - – Additions nucléophiles (A_N) suivie d'une élimination (E)

1. Hydratation acide des nitriles
2. Hydrolyse acide des amides
3. Hydrolyse acide des esters

Chapitre 3 : Activation du caractère nucléophile

I. Activation nucléophile des alcools et phénols – application à la synthèse de Williamson

1. Activation par formation d'alcoolates ou de phénolates par réaction acido-basique
2. Application à la synthèse d'éther-oxydes par la méthode de Williamson

II. Formation de carbanions stabilisés : des nucléophiles permettant la création de liaison C-C

1. Formation d'ions énolate
2. C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE :

- Géométrie, polarité des molécules
- Spectroscopies UV, IR, RMN
- Isomérisation
- Sélectivités en chimie organique
- AE sur C=C
- SN1, SN2
- AN (RMgX, ions hydrures)
- AN + E (via les chlorures d'acyles $\rightarrow$ ester / RMgX sur un ester / saponification)

Questions de cours possibles :

Q1C : Acétalisation (exemple de l'action de l'éthane-1,2-diol sur la propanone) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q2C : Estérification de Fischer (exemple de l'action du propan-1-ol sur l'acide éthanóïque) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q3C : Hydrolyse acide des esters (bilan, conditions expérimentales, mécanisme)

Q4C : Hydratation acide des nitriles (exemple du propanenitrile) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q5C : Hydrolyse acide des amides (exemple de la propanamide) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q6C : Activation nucléophile des alcools et des phénols – application à la synthèse de Williamson : conditions expérimentales, mécanisme

Q7C : Passage au carbanion en α d'un groupe π – accepteur : conditions expérimentales – application à la C-alkylation d'un dérivé carbonyle énolisable – mécanisme limite

Physique :

Chapitre 2 : Second principe de la thermodynamique

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonction d'état entropie; entropie massique et entropie molaire.	Interpréter qualitativement une augmentation de l'entropie d'un système isolé comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.
Entropie d'un gaz parfait, d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Exploiter l'expression fournie de la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.
Second principe de la thermodynamique pour un système fermé. Entropie échangée, entropie créée, bilan d'entropie.	Formuler un bilan d'entropie sous forme infinitésimale ou intégrale. Associer la création d'entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation.

I. La fonction d'état entropie S – Second principe de la thermodynamique

II. Entropie d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible

Chapitre 3 : Description des systèmes fermés de composition variable

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie libre.	Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes.
Identité thermodynamique pour la fonction d'état G . Potentiel chimique.	Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre. Relier les grandeurs V , S et μ aux dérivées partielles de $G(T, P, n)$.
Condition d'équilibre thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.
Identité d'Euler.	Exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques.
Activité d'un constituant et potentiel chimique dans les cas modèles : — des gaz parfaits : $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$; — des constituants en mélange idéal en phase condensée : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_i)$; — des solutés infiniment dilués : $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$ pour les solutés et $\mu_i(T, P) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P)$ pour le solvant.	Exprimer l'activité d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution infiniment diluée. Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique. Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.).
Influence de la pression sur μ_i^{ref} pour des constituants en phase condensée. Osmose, pression osmotique, loi de van't Hoff.	Interpréter qualitativement le sens de transfert du solvant dans un processus osmotique en termes de potentiel chimique, la relation donnant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression étant fournie. Exploiter la loi de van't Hoff, son expression étant fournie.

I. Fonction d'état enthalpie libre G

1. Expression générale
2. Transformation mono(iso)bare et mono(iso)therme, $W_{\text{autre}} = 0$, système macroscopiquement au repos
3. Identité thermodynamique pour un système fermé de composition constante

II. Potentiel chimique d'un corps pur

1. Potentiel chimique du corps pur μ^*
2. Identité thermodynamique dG^*

III. Application à l'étude de l'évolution et de l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

1. Critère d'évolution lors d'un changement d'état
2. Critère d'équilibre lors d'un changement d'état

IV. Description thermodynamique d'un mélange de composition variable (cas d'une réaction chimique)

1. Potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i
2. Identité d'Euler
3. Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique A_i
4. Influence de la pression pour des constituants en phase condensée – Application au phénomène d'osmose

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE :

- 1^{er} principe de la thermodynamique (dont enthalpie, calorimétrie)
- Machines thermiques

Questions de cours possibles :

Q1P : Enoncé du second principe – application à un système isolé : évolution de l'entropie

Q2P : (révision 1^{ère} année) Moteur thermique : principe (signes de Q_c , Q_f , W) – expression générale du rendement – cas d'un moteur réversible (expression du rendement en fonction de T_c et T_f)

Q3P : Enthalpie libre : expression / Variation de l'enthalpie libre dans le cas d'une transformation à T et P constants (cas d'un système macroscopiquement au repos et soumis uniquement au travail des forces pressantes) : critères d'évolution spontanée et d'équilibre