

## Programme de colle pour la semaine n°4 (12 au 16 octobre)

### Chimie :

#### Activation du caractère électrophile

| Notions et contenus                                                                                                                                                                                                                                                                  | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Addition nucléophile</b><br>Activation électrophile du groupe carbonyle.<br>Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales, mécanisme.<br>Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose; glucopyranoses, anomérie, conformations; mutarotation du glucose. | Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un acétal.<br><br>Représenter le cyclohexane, un cyclohexane monosubstitué et un glucopyranose dans leur conformation la plus stable.<br>Interpréter la mutarotation du glucose par le caractère réversible de l'hémiacétalisation. |
| <b>Addition nucléophile suivie d'élimination</b><br>Synthèse des esters par activation du groupe carboxyle <i>in situ</i> par protonation, mécanisme.<br>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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Substitution nucléophile aliphatique</b><br>Activation nucléophile des alcools et phénols : formation d'alcoolates par réaction acido-basique.<br>Synthèse d'éther-oxydes par la méthode de Williamson; mécanisme.                                                                                                                                              | Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique.<br>Interpréter la formation de plusieurs produits à partir de résultats expérimentaux fournis.                                                                                                                                                                                                |
| Formation d'ions énolate : acidité de l'atome d'hydrogène en position $\alpha$ d'un groupe carbonyle. Équilibre céto-énolique.<br>Généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position $\alpha$ d'un groupe $\pi$ -accepteur.<br>C-alkylation en position $\alpha$ d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite $S_N2$ .          | Justifier l'acidité d'un composé énolisable.<br>Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto.<br><br>Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énolisables.                                                                                                   |
| Formation d'ions énolate : acidité de l'atome d'hydrogène en position $\alpha$ d'un groupe carbonyle. Équilibre céto-énolique.<br>Généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position $\alpha$ d'un groupe $\pi$ -accepteur.<br>C-alkylation en position $\alpha$ d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite $S_N2$ .          | Justifier l'acidité d'un composé énolisable.<br>Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto.<br><br>Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énolisables.                                                                                                   |
| <b>Addition nucléophile suivie ou non d'élimination</b><br>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique.<br>Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme.<br>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme limite $E1_{CB}$ ; régiosélectivité.<br>Réaction de Claisen. Mécanisme. | Choisir, dans le cadre d'une stratégie de synthèse, les meilleures conditions de préparation d'un aldol ou d'un céto issu d'une aldolisation croisée.<br>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.<br>Choisir une base adaptée à la déprotonation en position $\alpha$ d'une fonction ester lors d'une réaction de Claisen. |

### 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  $\alpha$  d'un groupe carbonyle de cétone
3. Aldolisation - Crotonisation
4. Réaction de Claisen

### REVISIONS DE 1<sup>ERE</sup> ANNEE :

- 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 -> 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  $\alpha$  d'un groupe  $\pi$  – accepteur : conditions expérimentales – application à la C-alkylation d'un dérivé carboné énolisable – mécanisme limite

Q8C : Aldolisation suivie d'une crotonisation : mécanisme sur l'exemple de la propanone traitée par la soude

Q9C : Réaction de Claisen : mécanisme sur l'exemple de l'éthanoate d'éthyle traité dans l'éthanolate de sodium

Q10C : Isolement (filtration), purification (recristallisation) et caractérisation ( $T_{\text{fus}}$ , CCM) d'un solide

## 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.<br>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.<br>Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à $T$ et $P$ constantes en termes d'enthalpie libre.                                                                                                                                                                                                        |
| Identité thermodynamique pour la fonction d'état $G$ . Potentiel chimique.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Relier les grandeurs $V$ , $S$ et $\mu$ 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.<br>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 :<br>— des gaz parfaits : $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$ ;<br>— des constituants en mélange idéal en phase condensée : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_i)$ ;<br>— des solutés infiniment dilués : $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$ 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.<br>Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée.<br>Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.<br>Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.). |
| Influence de la pression sur $\mu_i^{\text{ref}}$ pour des constituants en phase condensée.<br>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.<br>Exploiter la loi de van't Hoff, son expression étant fournie.                                                                                                                                                                        |

#### I. Fonction d'état enthalpie libre $G$

- Expression générale
- Variation d'enthalpie libre pour une transformation mono(iso)bare et mono(iso)therme,  $W_{\text{autre}} = 0$ , système macroscopiquement au repos
- Critère d'évolution spontanée et condition d'équilibre pour une transformation mono(iso)bare et mono(iso)therme,  $W_{\text{autre}} = 0$ , système macroscopiquement au repos

#### II. Description thermodynamique d'un mélange de composition variable

- Potentiel chimique du constituant physico-chimique  $A_i$
- Identité thermodynamique  $dG$
- Identité d'Euler
- Cas particulier du corps pur

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

Critère d'évolution et condition d'équilibre lors d'un changement d'état d'un corps pur

#### IV. Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique $A_i$ – Application au phénomène de diffusion et au phénomène d'osmose

- Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique  $A_i$
- Application à l'interprétation du phénomène de diffusion
- Application au phénomène d'osmose

### REVISIONS DE 1<sup>ERE</sup> ANNEE :

- 1<sup>er</sup> 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<sup>ère</sup> 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