

## Cours de chimie

M. HANNACHI jean-christophe

Consignes générales :

- Il est très important pour votre réussite de voir le cours au fur et à mesure et sans retard. Il vaut mieux travailler souvent sa chimie peu que rarement beaucoup.

- Fiche d'exercice hebdomadaire avec correction écrite distribuée en même temps (ou mise sur CDP). Elles sont essentielles à l'assimilation du cours et pour la réussite aux concours. Elles doivent être travaillées en autonomie au fur et à mesure très précisément en fonction de ses capacités et de ses objectifs, en utilisant les fiches complémentaires si on rencontre des difficultés (à la place des exercices plus délicats d'applications de la fiche principale).

- Il est recommandé de réfléchir au TP, avant celui-ci pour gagner en autonomie, le but étant de comprendre l'expérience envisagée, de voir la cohérence des manipulations mis en jeu et en comprenant les objectifs visés.

Les connaissances de TP sont exigibles en DS, au même titre que celles du cours. Chaque TP, même s'il est corrigé pendant la séance, doit être repris et complété d'une quinzaine sur l'autre (réalisation des courbes, utilisation complète des données recueillies, réponses complètes aux différentes questions) ; un compte rendu sera demandé par binôme et ce travail sera vérifié (de façon non systématique, tirage au sort). Il y aura également des fiches de révisions qui seront exigibles, en particulier en devoir.

- Travailler en chimie en cohérence avec les coefficients de cette matière sur le concours visé (ils peuvent être faibles, inférieur par exemple aux lettres, mais aussi prédominant).

- 7 DS et 6 DM intercalés (à rendre la semaine suivante, DM facultatifs voire déconseillé pour les 3/2). Le DM est l'occasion en particulier de soigner la rédaction.

- La colle sera l'occasion de vérifier que l'apprentissage du cours est régulier, soit par une question au début ou contextualisée lors de l'exercice. Le programme de colle s'arrête implicitement à la fin du cours du jeudi précédent, pour éviter absolument l'accumulation du retard.

- Des compléments pourront être mis sur 'Cahier de prépa' (CDP) mais seront absolument facultatifs et ne devront jamais passer avant les priorités (dont les autres matières).

- Il faut absolument travailler en faisant fi des résultats des DS, l'important est de progresser sans se démotiver, les notes aux concours sont souvent bien meilleures que celles obtenues pendant l'année du fait de la montée en puissance des élèves qui s'accrochent.

- Deux semaines de colle seront retirées du colloscope (soit 10 colles de chimie par élève avant les écrits au lieu de 11) pour effectuer 7 TD de 2 h classe entière (le mercredi de 15 h à

17 h) de révision de première année sur des chapitres importants pour la maîtrise de compétences essentielles aux concours.

- Le travail de TIPE (chimie) sera très expérimental. Il représente l'occasion unique de travailler au laboratoire avec une relative autonomie sur une problématique chimique concrète simple. Mais il ne faut pas oublier que *in fine*, la note au tétraconcours est surtout liée à la qualité de la présentation finale (la forme) plus que son contenu (le fond).

## Semaine 1 (02/09/24 au 06/09/24)

### Fiche d'exercices n° 1 : Cinétique

Présentation de la façon générale de travailler (cf page 1 et document distribué) dans le contexte général de la réforme.

Contextualisation du programme de chimie sur l'exemple de la découverte des anti paludéens et de l'enjeu de trouver de nouvelles molécules pour lutter contre les parasites.

### Partie couplant des révisions de première année (cinétique - chimie des solutions et thermodynamique chimique) et les complexes.

Cette partie permet de faire la transition entre la PCSI et la PC\* sur des parties qui s'enchaînent.

#### Aspects cinétique/thermodynamique d'une réaction :

##### Cinétique chimique :

Expression de la vitesse d'une réaction, constante cinétique, loi d'Arrhénius, notions d'ordre global / ordre partiel. Analyse de données numériques, détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction (linéarisation de données), étude de systèmes complexes. Décomposition d'une réaction en actes élémentaires, notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition (juste sur les profils énergétiques  $E_p = f(C.R.)$ ), détermination d'une cinétique (AEQS, étape limitante).

Application aux substitutions nucléophiles, lien mécanismes / propriétés cinétiques et stéréochimiques.

##### Thermodynamique chimique (partie essentielle à maîtriser) :

Autour de l'équilibre d'une réaction et de la loi d'action des masses (LAM).

Situation hors équilibre, comparaison du quotient et de la constante, évolution spontanée de la réaction, situation de rupture d'équilibre (terminologie préférable à celle maladroite du programme qui parle de 'réaction totale').

**Chimie des solutions** : réactions acido-basiques, calculs de pH, méthode de la réaction prépondérante.

Cas d'un solide : produit de solubilité ( $K_S$ ), précipité et étude d'une solution saturée.

Etude de la solubilité d'un oxyde amphotère.

**TIFE** : généralités- présentation de l'épreuve – conseils – explications sur notre façon de préparer (classe entière).

Réunion administrative pour informer les élèves sur le fonctionnement du lycée.

**TP n°1** (semaines 1 et 2) : notions de sécurité – spectrophotométrie et étude d'un complexe : étude de la ferroïne (spectre d'absorption), vérification de Beer-Lambert, détermination de la stœchiométrie du complexe par titrage (et linéarisation) et par la méthode de JOB.

## Semaine 2 (09/09/24 au 14/09/24)

### Fiche d'exercices n°2 : Calculs de pH

#### Les complexes (aspect chimie des solutions) :

Généralités sur les complexes, géométries classiques. Nomenclature et détermination du degré d'oxydation du métal. Culture autour des ligands (ligand polydentate), cas de l'EDTA.

Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse : diverses constantes et diagramme de prédominance – effet chélate.

Applications : réaction entre espèces métalliques en utilisant les diagrammes de prédominance : méthode complémentaire de la RP en acido-basicité. L'étude du titrage d'un cation par l'EDTA, avec le problème lié au pH, sera vu lors du TP n°3.

**TIPE** (semaines 2 à 3) : passage individuel des élèves (avec Mr Colin) pour déterminer un thème au TIPE et une démarche extérieure ou expérimentale associée.

**TD de révision n°1** : « Dozzaqueux » et étude de titrages : dosage d'un acide fort ou faible (étude de la demi-équivalence), évolution des quantités de matière, hypothèses et conséquences, équivalence. Cas de deux acides mélangés.

**DS n°1 (2 h)** : Bilans de matière - cinétique – spectrophotométrie – **Correction communautaire pour bien percevoir comment une copie sera traitée lors des écrits des concours.**

## Semaine 3 (16/09/24 au 20/09/24)

### Fiche d'exercices n°3 : Chimie des solutions – complexes

**Cette fiche d'exercice est couplée avec le TD n°1 sur le tracé de courbes (à travailler en autonomie). Il est contextualisé autour des diagrammes de prédominance des complexes**

#### Thermodynamique chimique :

On se limite aux systèmes fermés.

Définitions autour du système étudié.

Notions de grandeur intensive et extensive, propriétés.

Variation d'état, fonctions d'état  $Z$ , expressions de  $dZ$  ; exemple du gaz parfait.

Énoncés du premier principe de la thermodynamique et énergie interne  $U$ . Définition de la fonction  $H$ . Intérêt pour calculer un transfert de chaleur dans le cas isobare. Présentation du problème du calcul d'une température de flamme.

**TP n°2** (semaines 3 et 4) : Cinétique : étude spectrophotométrique de la réduction du ferricyanure de potassium par la vitamine C. Étude de la saponification de l'acétate d'éthyle, méthode de la trempe et titrages.

**DM n°1** : Cinétique chimique – chimie des solutions.

### **Semaine 4 (23/09/24 au 27/09/24)**

**Fiche d'exercices n°4 : Premier principe de la thermodynamique**

**Retour DS n°1.**

**Thermodynamique chimique :**

Enoncé du second principe de la thermodynamique et entropie  $S$ . Lien avec le nombre de micro-états et aspect statistique, fonction associée au désordre d'un système.

**Complément (ressource libre suivant l'intérêt porté à cette thématique) :**

Etude de l'entropie du gaz parfait par le biais de la détente de Joule Gay-Lussac et l'approche statistique.

Définition de la fonction enthalpie libre  $G$ . Identités thermodynamiques : variations élémentaire de ces fonctions pour une transformation réversible (qualifiée de physique). Dérivées partielles de  $G$  suivant  $T$  et  $P$ . Application (en exercice) : Gibbs – Helmholtz.

Cas de la réaction chimique et étude de  $G$  (minimal à  $T$  et  $P$  fixées).

Description d'un mélange de composition variable : variables de compositions, grandeurs molaires (les grandeurs molaires partielles ont été évoquées mais ne sont plus au programme). Etat standard et grandeurs molaires standard  $Z_i^\circ(T)$ , exemple de  $H_i^\circ$ , propriétés. Définition de  $Cp_i^\circ$ .

Application : variation de  $H$  pour une modification de  $T$  d'un système à **composition constante**.

Application : étude du chauffe-eau instantané (réacteur ouvert)

Les grandeurs de réaction  $\Delta_r Z$ , définition et propriétés, expression de  $\Delta_r Z$  en fonction de  $Z_i$  (grandeur molaire partielle) utilisation pour écrire  $dZ$ , loi de Hess.

Grandeurs de réaction standard  $\Delta_r Z^\circ$ , expression en fonction des  $Z_i^\circ$ , exemple de  $\Delta_r H^\circ(T)$  (et  $\Delta_r Cp^\circ$ ).

Obtention des grandeurs thermodynamiques d'une réaction : lien entre  $Q_p$  et  $\Delta_r H^\circ$  pour une réaction isotherme, notion de réaction exothermique / endothermique / athermique.

Utilisation des tables thermodynamiques : définition de  $\Delta_f X^\circ$ , application à l'obtention de  $\Delta_r H^\circ$  par combinaison linéaire et méthode graphique associée (application de la loi de Hess). Réactions particulières (dissociation des liaisons, atomisation).

Application : variation de  $H$  pour une réaction chimique à  $T$  fixée.

Température de flamme.

**TIPE** : consignes de travail pour les élèves ayant un thème en chimie et précision des sujets.

### **Semaine 5 (30/09/24 au 05/10/24)**

## Fiche d'exercices n°5 : Equilibre et grandeur de réaction

### Thermodynamique chimique

Calcul de  $\Delta_r G^\circ$ , température d'inversion, hypothèse d'Ellingham, définition de la constante  $K^\circ(T)$ .

Optimisation de l'équilibre : variation de  $K^\circ(T)$  selon la température, loi de Van't Hoff, calcul de  $K^\circ$  sous l'hypothèse d'Ellingham. Effet sur l'équilibre de la modification infinitésimale des facteurs d'équilibre  $T$  (de façon isobare, variation de  $K^\circ$ ).

Effet chélate.

Approche thermodynamique de la cinétique : complexe activé et grandeurs d'activation - théorie d'Eyring.

Potentiel chimique : on admet l'écriture unifiée  $\mu_i(T, P, \text{comp}) \simeq \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(a_i)$

Notion d'activité  $a_i$  et état standard associé.

NB : le cours sur l'expression et l'utilisation spécifique de  $\mu_i$  sera fait en fin d'année.

Critère d'évolution spontanée et signature de l'équilibre (relation de De Donder). Enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  : définition, expression en fonction de la constante thermodynamique  $K^\circ(T)$  et du quotient  $Q$  de la réaction  $\Delta_r G = RT \cdot \ln(Q/K^\circ(T))$ .

Etude de l'équilibre : relation de Guldberg et Waage ou Loi d'action des masses  $K^\circ(T) = Q_{\text{eq}}$ . Etude du système hors équilibre selon le signe de  $\Delta_r G$ .

### TIPE :

Finalisation du sujet et lancement des premières démarches expérimentales.

**TD de révision n°2 : Tableau périodique – Lewis – VSEPR – effets inductifs et mésomères.**

**TP n°3** (semaines 5 et 6) : Autour de l'EDTA : titrage pH-métrique (en présence d'un excès de nickel) et dureté de l'eau de Contrex.

**DS n°2** : cinétique - thermodynamique (premier principe) et chimie des solutions - complexes.

## Semaine 6 (07/10/24 au 11/10/24)

### Fiche d'exercices n°6 : Atomistique – Lewis - VSEPR

#### Thermodynamique chimique

#### En lien avec le programme de PCSI :

Equilibre : méthode de résolution.

Situation hors équilibre : comparaison entre la constante et le quotient réactionnel, notion de réaction totale (rupture d'équilibre).

Optimisation de l'équilibre par modification de  $T$  (étude de la variation de  $K^\circ$ ), modification de  $P$  (étude du quotient).

Evolution du quotient sur l'exemple de l'ajout d'un constituant physico-chimique (actif ou inactif) à T constant, incidence sur le déplacement de l'équilibre.

Variation des fonctions thermodynamiques lors d'une évolution chimique à T et P constantes.

### **Procédés industriels continus**

De la salle de TP à l'usine, contextualisation. Procédés discontinus (« batch »), procédés continus, opérations unitaires.

**TIPE** : pas de séance pour créer des séances de 4 h (le 06/11)

**DM n°2** : Température de flamme – optimisation de l'équilibre associé à une simulation Python.

## **Semaine 7 (14/10/24 au 18/10/24)**

### **Fiche d'exercices n°7 : Procédé industriel continu**

#### **Procédés industriels continus**

Analyse d'un procédé réel (synthèse de l'aspirine).

Bilan de matière en régime stationnaire. Présentation des réacteurs RCPA (réacteur continu parfaitement agité) et RP (réacteur piston), temps de séjour  $\tau$  et taux de conversion  $\alpha$  d'un réactif. Etude cinétique du RCPA et du RP en régime stationnaire isotherme (réaction totale d'ordre 1), détermination de  $\alpha$ .

Etude de la courbe cinétique  $\alpha = f(T)$  pour un RCPA avec une réaction totale d'ordre 1 (courbe appelée  $\alpha_{\text{ciné}}(T)$ ).

Optimisation du volume du réacteur, comparaison RCPA / RP, analyse concrète.

Aspect thermodynamique du RCPA sous l'hypothèse d'Ellingham et avec une capacité calorifique massique ( $C_p^{\circ m}$ ) de la solution traversant constante.

Cas d'un réacteur adiabatique, obtention de la courbe liant  $\alpha$  à T (courbe appelée  $\alpha_{\text{thermique}}(T)$ ). Réacteur isotherme : contrôle de la température par apport extérieur d'énergie (refroidissement ou chauffage).

**TIPE** : mise en place des expériences

**TP n°4** (semaines 7 et 8) : calorimétrie – masse en eau du calorimètre, mesure de  $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$  – thermicité de l'autoprotolyse de l'eau.

## **Programme de révisions de chimie organique pour les vacances de Toussaint :**

### **Chimie des dérivés halogénés :**

Mécanismes de SN et d'élimination (régiosélectivité en lien avec Zaytsev).

Analyse des mécanismes en lien avec la stabilité d'un éventuel cation.

Cas des mécanismes SN<sub>2</sub> / E<sub>2</sub> avec la structuration de l'état de transition.

Conséquences sur la cinétique et la stéréosélectivité.

### Chimie des alcools :

Acidité de Brønsted ( $pK_A$ ) et obtention de l'alcoolate, synthèse des éthers par la méthode de **Williamson**.

Réactivité en milieu acide : compétition  $S_N$  (et obtention d'éther), élimination (déshydratation vers un alcène et règle de Zaytsev), stabilité des cations.

Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde (oxydation ménagée) ou en acide carboxylique, oxydation d'un alcool secondaire en cétone.

## Vacances de Toussaint

### Semaine 8 (04/11/24 au 9/11/24)

#### Fiche d'exercices n°8 : Orbitales atomiques

##### Procédés industriels continus

Sécurité d'un réacteur adiabatique : point de fonctionnement d'un réacteur en comparant  $\alpha_{\text{ciné}}$  et  $\alpha_{\text{thermique}}$ . Cas favorable d'une réaction endothermique, possibilité de points multiples pour une réaction exothermique.

Etude de la stabilité des points de fonctionnement en comparant qualitativement  $\alpha_{\text{ciné}}$  et  $\alpha_{\text{thermique}}$ , conséquences sur le contrôle du réacteur, éventuel phénomène d'hystérésis.

##### Orbitales atomiques :

##### Notion d'orbitale atomique (OA) :

Nécessité d'une description quantique : spectre d'émission de l'hydrogène.

Orbitales atomiques : définition de la fonction d'onde  $\chi(r, \theta, \varphi)$ , densité de probabilité et normalisation.

Cas de l'hydrogénoïde : présentation des solutions exactes sous la forme :

$$\chi_{n,\ell,m\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \times Y_{\ell,m\ell}(\theta, \varphi)$$

Normalisation de chaque terme, application au calcul de la valeur de  $Y_{0,0}$  (OA de type s).

Analyse de  $R_{n,\ell}(r)$ , sphères nodales, étude de la densité radiale de probabilité  $DR = R_{n,\ell}^2(r) \times r^2$  et rayon de l'orbitale comme son extremum.

Représentation de la forme associée à  $Y^2$ .

Représentation conventionnelle, étude des symétries : notion de plan nodal, de plans de symétrie ou d'antisymétrie.

**TIPE** : séance de 4 h pour rattraper les futurs DS du mercredi

**DS n°3** : Thermodynamique chimique et optimisation – réacteurs industriels – révisions de chimie organique - atomistique.

### Semaine 9 (11/11/24 au 15/11/24)



## **Fiche d'exercices n°9 : Orbitales moléculaires**

### **Orbitales atomiques :**

Cas de l'atome polyélectronique :

Hypothèse orbitale (monoélectronique). Explication par l'écrantage et la charge effective  $Z^*$ . Le modèle de Slater a été présenté mais ne fait plus partie explicitement du programme. On peut donner un exercice sur ce thème à condition de rappeler les règles de ce modèle. Analyse de l'évolution de la charge effective et étude de l'évolution des propriétés des atomes dans la classification périodique : rayon atomique (et polarisabilité), énergie des OA (et électronégativité).

Configuration électronique d'un atome (règles associées) et lien avec le tableau périodique avec l'analyse des nombres quantiques. Les règles de Klechkowski, Pauli, Hund ont été présentées mais n'apparaissent plus dans le programme en tant que connaissance (même si ces questions sont posées souvent à l'oral aux concours).

### **Orbitales moléculaires (OM) :**

Notion d'orbitales moléculaire et hypothèses associées (Born-Oppenheimer et orbitale/Slater), signification. Présentation de la méthode CLOA.

**TIPE** : séance de 2h – bilan de la semaine 8

### **TD de révision n°3 : nomenclature et stéréochimie**

Nomenclature – différentes isoméries – stéréochimie, exemple des molécules à deux carbones asymétriques.

**TP n°5** (semaines 10 et 11) : Réaction de Cannizzaro – réalisation d'un montage à reflux, filtration sous vide, rôles d'une extraction / lavages.

## **Semaine 10 (18/11/24 au 22/11/24)**

### **Fiche d'exercices n°10 : Spectroscopie**

#### **Orbitales moléculaires (OM) :**

Construction du diagramme des OM de  $H_2$ , notion d'intégrale de recouvrement, détermination des énergies des OM et conséquences.

Orbitales moléculaire :  $\sigma$  et  $\sigma^*$ , notions de plan nodal, de caractère liant et anti liant, représentation conventionnelle, indice de liaison. Application à la non stabilité de  $He_2$ .

Cas des molécules  $A_2$  : exemple de  $O_2$ . Etude des différentes interactions, obtention du diagramme des OM sous l'hypothèse de la non corrélation (on néglige les couplages s/p), orbitales de type  $\sigma^*$  et de type  $\pi^*$ , niveaux dégénérés, configuration électronique de valence.

**TIPE** : pas de séance en prévision des séances de 4 h.

**DM n°3** : Révisions : stéréochimie – atomistique ; réacteurs ouverts – thermodynamique chimique.

## Semaine 11 (25/11/24 au 29/11/24)

### Fiche d'exercices n°11 : Révisions de chimie organique

#### Orbitales moléculaires (OM) :

Exemple des OM de O<sub>2</sub>.

Conséquences : ordre de liaison et propriétés magnétiques.

Remarque : les diagrammes corrélés ont été mentionnés mais ne sont pas au programme explicitement.

Cas d'une molécule non symétrique : exemple de HF et CO et existence d'OM non liantes.

Présentation de l'interaction de fragments : exemple de H<sub>2</sub>Be.

**TIPE** : séance de 4 h d'expériences

**TP n°6** (semaines 11 et 12) : Alkylation réductrice d'un aminoacide – manipulation de NaBH<sub>4</sub> et purification par recristallisation, notion de synthèse asymétrique.

## Semaine 12 (02/12/24 au 05/12/24)

### Fiche d'exercices n°12 : Alcènes – diols et révisions

#### Réactivité : réaction sous contrôle frontalier

Révisions : contrôle cinétique et thermodynamique d'une réaction, application à la protection des dérivés carbonylés par une fonction acétal.

Contrôle frontalier : identification du nucléophile et de l'électrophile, critère de réactivité. Application à l'étude des mécanismes des réactions chimiques : notion d'orbitales frontalières et hypothèse du contrôle frontalier (règle de Fukui).

Etude orbitale d'une SN<sub>2</sub>, conséquences sur les propriétés de cette réaction.

Application (révision) : stratégie de synthèse et protection des alcools, synthèse de Williamson (activation nucléophile et lien avec l'énergie des HO).

Etude orbitale d'une addition nucléophile sur la fonction carbonyle : identification des orbitales frontières de la C=O (seul l'aspect théorique avec les orbitales a été vu comme application du cours sur le contrôle orbitalaire).

#### Chimie organique : les alcènes et les alcools

Les alcènes/alcools : généralités, présentation des fonctions.

Etude orbitale d'une addition électrophile sur la fonction alcène : aspect thermodynamique et identification des orbitales frontières de la C=C.

Hydratation des alcènes : étude des conditions et du mécanisme, réactivité des différents alcènes et régiosélectivité (règle de Markovikov), possibilité de transposition du cation.

Analyse de cette réaction avec le contrôle frontalier.

Hydrogénation catalytique (aspect thermodynamique et cinétique), mécanisme simplifié (le cours sur les OM des complexes et la catalyse serait fait plus tard). Cas de l'hydrogénation partielle des alcynes.

## Semaine 13 (09/12/24 au 13/12/24)

### Fiche d'exercices n°13 : Ad.Nu./Ad.Elim. esters et dérivés carbonylés

#### Les alcènes :

Hydroboration (mécanisme simplifié) – OM de  $BH_3$ . Synthèse des diols vicinaux ANTI par le passage par un époxyde (synthétisé par les peroxyacides comme le MCPBA) suivi d'une hydrolyse (mécanismes en milieu basique).

NB : la synthèse des diols vicinaux SYN ( $OsO_4$  et Lemieux Johnson où  $KMnO_4$ ) et la coupure des diols vicinaux par un périodate ont été retirées du programme.

#### Chimie organique : les composés carbonylés :

Présentation des dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones).

#### TD de révision n°4 : IR et RMN

Résonance magnétique nucléaire (RMN) : analyse d'un spectre : notions de déplacement chimique ( $\delta$  en ppm), d'intégrale, de couplages spin/spin (seul un algorithme simple de détermination des structures fines des massifs a été donné). Exemples importants.

TP n°7 (semaines 13 et 14) : Conductimétrie et incertitude.

TD Python associé sur la méthode par simulation de Monte-Carlo.

DS n°4 : Atomistique - Orbitales – révisions chimie organique – RMN

## Semaine 14 (16/12/24 au 20/12/24)

### Fiche d'exercices n°14 : Dérivés carbonylés - énolates

#### Chimie organique : les composés carbonylés :

Etude orbitale d'une addition nucléophile sur la fonction carbonyle : analyse de l'électrophilie des différentes espèces ayant une double liaison  $C=O$ .

Lien avec les effets inductifs et mésomères de substituants, application à l'étude de la réactivité en tant qu'électrophiles des différentes fonctions  $C=O$  du programme (aldéhyde – cétone – ester – chlorure d'acyle).

Additions nucléophiles sur la fonction  $C=O$  : cas des organomagnésiens - réduction du  $C=O$  en alcool par addition d'un hydrure ( $NaBH_4$ ). Application du contrôle thermodynamique : addition des alcools pour former in fine un acétal (protection du carbonyle).

NB : la réaction de Wittig a été retirée du programme.

Cas des esters : mécanisme par **addition élimination** ; additions des magnésiens et réduction en alcool primaire par  $LiAlH_4$ . Cas particulier d'une réduction, partielle en aldéhyde.

Réactivité liée à la présence d'un hydrogène en  $\alpha$  : équilibre de tautomérie céto/énolique, obtention d'un **énolate**, étude des orbitales frontalières, conséquences sur la réactivité ; généralisation à d'autres carbanions stabilisés.

Réactivité des énolates : alkylation et problèmes associés de régiosélectivité.

**TIPE** : séance de 4 h d'expériences en prévision des futurs DS de 4 h du mercredi après midi.

**ADS n°2** : Le cycle du carbone – captage du CO<sub>2</sub> (préparation du concours X/ESPCI)  
Ce document est mis sur CDP, il est facultatif et est là pour éclairer le choix des élèves lors des inscriptions aux concours. Je le présenterai le jour de la rentrée (mardi 7/01/2025) à 11h30, séance facultative.

## Vacances de Noël

### Semaine 15 (06/01/25 au 10/01/25)

#### Fiche d'exercices n°15 : $\alpha$ -énones

**ADS n°2 : Présentation** « Le cycle du carbone et le captage du CO<sub>2</sub> »

#### Les composés carbonyles :

Etude du problème de la polyalkylation.

Aldolisation et cétoalisation : bilan et caractéristiques.

Cas des réactions croisées, difficulté d'obtenir un composé pur.

Réaction croisée et condensation dirigée.

Synthèse d' $\alpha$ -énone par crotonisation (mécanismes par catalyse acide ou basique).  
Condensation entre deux composés carbonyles : aldolisation/cétoalisation couplée à une crotonisation.

Description électronique des dérivés carbonyles  $\alpha,\beta$  insaturés (ou  $\alpha$ -énones) comme électrophile, additions 1,2 ou 1,4 de nucléophiles. Illustration avec les organométalliques.

Cas des additions de Michael. Application à l'étude d'une annélation de Robinson.

#### Acides carboxyliques et dérivés / amines :

Synthèse des esters. Réaction d'estérification directe (de Fischer) : caractéristiques cinétiques et thermodynamiques, méthode adaptée à l'obtention d'un ester simple (de méthyle ou d'éthyle).

**TP n°8** (semaines 16 et 17) : Synthèse de la cinnamone (condensation de dérivés carbonyles) – méthodes chromatographiques.

### Semaine 16 (13/01/25 au 17/01/25)

#### Fiche d'exercices n°16 : Acides carboxyliques et dérivés

#### Acides carboxyliques et dérivés / amines :

Mécanisme de la réaction d'estérification directe de Fischer, activation *in-situ*.

Synthèse d'esters par utilisation de dérivés activés des acides carboxyliques (chlorure d'acyle, anhydride). Mécanisme par addition/élimination, activation *ex-situ*.

Saponification des esters. A l'occasion de cette réaction, on aborde la thématique des tensio-actifs, micelles et le phénomène de tension superficielle.

Polymères : présentation de ces composés et de leur synthèse sur l'exemple du PET.

Utilisation de la fonction ester comme groupe protecteur.

**TD de révision n°5** : chimie du glucose, cellulose – oxydoréduction.

## **Semaine 17 (20/01/25 au 24/01/25)**

### **Fiche d'exercices n°17 : Oxydoréduction - Nernst**

#### **Acides carboxyliques et dérivés / amines :**

Révisions de la tosylation.

Dérivés azotés : échec de la synthèse des amides par voie directe (sauf pour la synthèse du nylon 6,6) ; obtention par utilisation des dérivés activés. Hydrolyse en milieu acide ou basique des amides. Utilisation des dérivés des acides carboxyliques comme groupements protecteurs des alcools et des amines.

#### **Thermodynamique de l'oxydoréduction :**

Révisions de première année. Description d'une cellule galvanique : exemple de la pile Daniell, notion d'accumulateur.

Etude du lien entre  $\mathcal{E}$  (d.d.p. ou tension à vide d'une cellule galvanique) et  $\Delta_r G$ ,  $E^{(0)}$  et  $\Delta_{1/2} G^{(0)}$ .

Travail électrique – travail maximal.

**Analyse documentaire (facultative) :** synthèse des protéines.

**DS n°5 :** Orbitales et chimie organique

**TP n°9** (semaines 18 et 19) : Titrage d'un mélange de  $\text{Cl}^-/\text{I}^-$  par argentimétrie, suivi par pile de concentration. Titrage de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Ce}^{4+}$  en présence d'orthophénanthroline.

#### **Révisions – en lien avec le TP :**

Equation de Nernst – potentiométrie à intensité nulle – électrodes de mesure / référence, pile de concentration, titrage suivi par potentiométrie.

## **Semaine 18 (27/01/25 au 31/01/25)**

### **Fiche d'exercices n°18 : E/pH**

#### **Thermodynamique de l'oxydoréduction :**

Etude de la tension à vide, lien avec  $\mathcal{Q}$ , effet de la température.

Utilisation de  $\Delta_{1/2}G^\circ$  pour calculer des potentiels standards et des constantes de réaction (méthode à privilégier).

**TD de révision n°6 : E – pH (cours du 12/02 déplacé pour la bonne progression des apprentissages)**

Introduction - conventions de construction et illustration dans le cas du diagramme du zinc, attribution des zones d'existence ou de prédominance. Analyse concrète, calcul de pentes et analyse d'une dismutation. Diagramme potentiel-pH de l'eau et corrosion du zinc. Application : diagramme du cuivre.

**Semaine 19 (03/02/25 au 07/02/25)**

**Fiche d'exercices n°19 : Courbes intensité-potentiel**

**Courbes intensité – potentiel :**

Présentation, couples lents et rapides, surtension (ou sur-potentiel) et palier de diffusion.

Tracé qualitatif des courbes pour un système complexe. Utilisation pour expliquer les réactions d'oxydoréduction spontanées, détermination du point de fonctionnement, notion de potentiel mixte.

Exemple de la cémentation de  $\text{Cu}^{2+}$  ; corrosion anaérobie et corrosion par électrodes dissemblables. Exemple de protection contre la corrosion par anode sacrificielle en zinc.

Etude générale d'une électrolyse, lien avec les courbes  $i/E$ , exemple de l'électrolyse de l'eau pour produire du dihydrogène.

**DM n°5 : Oxydoréduction et chimie organique**

**TP n°10** (semaines 19 et 20) : Obtention expérimentale à l'aide du montage à trois électrodes et tracé de courbes  $i/E$  – purification du cuivre par anode soluble.

**Semaine 20 (10/02/25 au 14/02/25)**

**Fiche d'exercices n°20 : Diels-Alder**

**Courbes intensité – potentiel :** Optimisation d'une électrolyse : aspect énergétique, perte par phénomènes résistifs. Stockage de l'énergie (pile et accumulateur) : exemple d'un accumulateur au lithium.

**Réaction de Diels-Alder :** étude du mécanisme d'une cycloaddition concertée sur l'exemple de la synthèse du cyclohexène. Conséquences de ce mécanisme sur la diastéréosélectivité de la réaction. Etude cinétique de la réactivité des diènes et des diénophiles selon d'éventuelles substitutions : effet qualitatifs des substituants sur les OF et conséquences sur la vitesse de la réaction (règle d'Alder). Etude de la régiosélectivité.

Etude de la diastéréosélectivité, exemple d'effet *endo* (qui n'apparaît plus dans le programme).

### **Orbitales moléculaires et structure des complexes, activité catalytique :**

Généralités sur les complexes, géométries classiques. Détermination du degré d'oxydation du métal. La notion de ligand L et X a été brièvement abordée car elle permet de simplifier et de comprendre l'écriture des mécanismes.

### **Conseils de révisions pour les vacances :**

- Conduire les révisions en accord avec le programme du DS n°6 (chimie organique – oxydoréduction). Je conseille de faire une 'carte mentale' de chimie organique pour bien condenser ses connaissances.
- Réviser la partie faite sur les complexes.
- Viser le programme des 4 semaines restantes où on fera de la thermodynamique chimique ( $\mu_i$  et diagramme binaire L/V).

## **Vacances de février.**

### **Semaine 21 (03/03/25 au 07/03/25)**

#### **Fiche d'exercices n°21 : Chimie catalytique**

#### **Orbitales moléculaires et structure des complexes, activité catalytique :**

Orbitales moléculaires : cas d'un ligand  $\sigma$  ou  $\pi$  donneur, notion de donation en lien avec l'établissement de la liaison de coordination.

Attention : on se limite à un seul ligand, en accord avec le programme.

La levée partielle de dégénérescence du bloc  $d$  en deux sous niveaux a été évoquée ainsi que la couleur associée du complexe mais ceci n'est plus au programme.

Cas des ligands  $\pi$  accepteurs : notion de rétrodonation.

Exemple de ligands particuliers : CO, H<sub>2</sub> et l'éthène, conséquences de la complexation sur les propriétés de ces molécules.

#### **Catalyse :**

Processus élémentaires : complexation / dissociation / substitution de ligands / addition oxydante et élimination réductrice / insertion (de type 1,1 ou 1,2) et réactions inverses.

Etude de cycles catalytiques, variation du nombre d'oxydation du métal et identification et analyse des étapes élémentaires.

Exemple de l'hydrogénation catalytique en phase homogène (Wilkinson) en écho avec la catalyse hétérogène vu lors du cours de chimie organique.

**DS n°6 :** Chimie organique (Diels Alder) – oxydoréduction.

Possibilité pour les élèves volontaires de faire un DS de 6 h pour préparer l'épreuve spécifique de l'ENS Paris option chimie.

**TP n°11** (semaines 21 et 22) : synthèse, purification et analyse d'un complexe du cuivre, le Cu(Acac)<sub>2</sub>. Analyse du complexe : détermination du nombre d'atomes métalliques.

## Semaine 22 (10/03/25 au 14/03/25)

### Fiche d'exercices n°22 : Potentiel chimique - variance

#### Orbitales moléculaires et structure des complexes, activité catalytique :

Exemple de la polymérisation Ziegler Natta : polymérisation en chaîne catalytique, contrôle de la diastéréosélectivité de la polymérisation.

#### Thermodynamique chimique

On se limite aux systèmes fermés.

#### Rappels :

Définition générale de  $\mu_i$ , activité  $a_i$ , liens avec  $G$  et  $\Delta_r G(T)$ , équations sur  $\mu_i$ , dépendance en  $T$  et  $P$ .

**Le potentiel chimique** : cas du corps pur : dérivées de  $\mu^*$  selon  $T$  ou  $P$ , calcul général (à  $T$ ) de  $\mu^*$ . Application au cas d'un gaz parfait pur, d'une phase condensée pure (simplification), rappel sur les états standard associés et cohérence avec les activités connues.

Equilibre de changement de phase : étude du diagramme (T,P) de l'eau. Lien avec le potentiel chimique.

Potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits, description d'un mélange condensé idéal.

Potentiel chimique d'un soluté (description possible dans l'échelle des concentrations). Notion d'activité  $a_i$  et état standard hypothétique associé.

Etude de l'osmose, application au dessalement de l'eau de mer.

**TIPE (4 h)** : A l'occasion de cette séance, la PC\* recevra les élèves de PCSI (option chimie) qui travaillent en TIPE en chimie.

**DM n°6** : Chimie catalytique – OM des complexes

## Semaine 23 (17/03/25 au 21/03/25)

### Fiche d'exercices n°23 : Diagrammes binaires liquide - vapeur

**Variance** : définition et présentation sur le diagramme (T,P) de l'eau. Exemple de calcul sur des exemples. Cas particulier où  $P$  n'est pas facteur d'équilibre (entre l'eau liquide et l'eau solide).

**Diagrammes binaires liquide - vapeur** : présentation des diagrammes binaires liquide/vapeur (isobare ou isotherme) avec miscibilité totale des liquides sur l'exemple du 'fuseau simple'. Description des frontières : courbe d'ébullition et de rosée. Construction à partir de courbes d'analyse thermique. Théorème des moments chimiques. Diagramme avec un homoazéotrope, propriété particulière de ce point.

**TP n°12** : Tracé du diagramme liquide-vapeur du système eau/propanol – distillation.