

## 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 (01/09/25 au 06/09/25)

### 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 des néo-nicotinoïdes et des insecticides ; enjeu de trouver de nouvelles molécules pour lutter contre les parasites mais sans dégrader l'environnement.

### 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  $E_p = f(\text{C.R.})$ ), détermination d'une cinétique (AEQS, étape limitante).

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

##### Révisions de 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.

**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 (08/09/25 au 13/09/25)

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

**Chimie des solutions :** Illustration de la méthode de la réaction prépondérante.

### **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) et effet chélate (approche surtout qualitative), cas de l'EDTA (ceci sera repris surtout lors du TP n°3).

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

**TIPE :** A partir de cette semaine, les cohortes chimie/physique sont séparées.

Passage individuel des élèves pour déterminer un thème au TIPE et une démarche expérimentale associée.

**DS n°1 (2 h) :** Bilans de matière - cinétique – spectrophotométrie (en lien avec le TP n°1).

## **Semaine 3 (15/09/25 au 19/09/25)**

### **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. Il sera d'actualité en semaine 4.**

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

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

Autour des phénomènes de saturation : cas d'un solide usuel et lien avec la recristallisation en chimie organique – cas des précipités. Révisions autour du  $pK_s$  et différentes méthodes de résolution en lien avec la chimie des solutions et des complexes.

### **Thermodynamique chimique :**

On se limite aux systèmes fermés.

Définitions autour du système (noté  $\{\}$ ) étudié.

Notions de grandeur intensive et extensive, propriétés.

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

Enoncés du premier principe de la thermodynamique et énergie interne  $U$ .

Rappels sur les différentes liaisons et leurs stabilités.

**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.

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

## Semaine 4 (23/09/25 au 27/09/25)

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

#### Retour DS n°1.

#### Thermodynamique chimique :

Définition de la fonction  $H$ . Intérêt pour calculer un transfert de chaleur dans le cas d'une transformation isobare. Présentation du problème du calcul d'une température de flamme.

Description d'un mélange de composition variable : variables de compositions, grandeurs molaires (les grandeurs molaires partielles ont été évoquées mais ne sont plus explicitement 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 (noté  $\{\}$ ) à **composition constante** :  $\Delta H \approx Cp_{\Omega}^\circ \times \Delta T$  avec  $Cp_{\Omega}^\circ = \sum_{i \in \Omega} n_i \times Cp_i^\circ$ .

Application : étude du chauffe-eau instantané (en lien avec les réacteurs ouverts)

Les grandeurs de réaction  $\Delta_r Z$ , définition, loi de Hess.

Grandeurs de réaction standard  $\Delta_r Z^\circ$ , exemple de  $\Delta_r H^\circ(T)$ .

Application : variation de  $H$  pour une réaction chimique à  $T_0$  fixée :  $\Delta H \approx \Delta_r H^\circ(T_0) \times \Delta \xi$ .  
Température de flamme et décomposition du problème en une phase chimique (isotherme) et une phase physique (à composition constante).

**TiPE** : mise en place des premières expériences.

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

## Semaine 5 (29/09/25 au 03/10/25)

### Fiche d'exercices n°5 : Equilibre

#### Thermodynamique chimique

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).

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.

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).

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

Variation de  $K^\circ(T)$  selon la température, loi de Van't Hoff, calcul de  $K^\circ$  sous l'hypothèse d'Ellingham.

Effet chélate.

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

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

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 (commande de produits) et lancement des premières démarches expérimentales.

**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.

## **Semaine 6 (06/10/25 au 11/10/25)**

### **Fiche d'exercices n°6 : Atomistique – Optimisation de la réaction**

#### **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 :** Expériences.

#### **TD de révision n°2 : Tableau périodique – Lewis – VSEPR**

**DS n°2** : Thermodynamique chimique : premier principe et température de flamme – optimisation de l'équilibre (en lien avec la PCSI), simulation Python. Chimie des solutions - complexes.

## **Semaine 7 (13/10/25 au 17/10/25)**

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

#### **Procédés industriels continus**

Analyse d'un procédé réel (synthèse d'un biodiesel).

Bilan de matière en régime stationnaire. Présentation des réacteurs RCPA (réacteur continu parfaitement agité) et RP (réacteur piston), temps de passage  $\tau$  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.

**TIPE** : séance de 4 h d'expériences en prévision des futurs DS

**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 Zaitsev).

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 SN (et obtention d'éther), élimination (déshydratation vers un alcène et règle de Zaitsev), 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 (03/11/25 au 07/11/25)

### Fiche d'exercices n°8 : Révisions – les alcools - Orbitales atomiques

#### Procédés industriels continus

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).

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  $DR = R^2_{n,\ell}(r) \times r^2$  et rayon de l'orbitale comme son extremum.

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

**DM n°2** : compétence numérique (Python) – chimie des solutions, thermodynamique chimique et réacteur ouvert.

## Semaine 9 (10/11/25 au 14/11/25)

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

#### Orbitales atomiques :

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

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

Cas de l'atome polyélectronique :

Hypothèse orbitale (monoélectronique). Explication par l'écrantage et la charge effective  $Z^*$ . Le modèle de Slater n'a pas été fait, il est mis en complément libre.

Analyse de l'évolution de la charge effective  $Z^*$  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 orbitaire/Slater), signification. Présentation de la méthode CLOA.

Construction du diagramme des OM de  $H_2$ , notion d'intégrale de recouvrement, détermination des énergies des OM et description des orbitales moléculaire  $\sigma$  et  $\sigma^*$  ; représentation réelle (logiciel Orbimol) et conventionnelle. Notions de plan nodal (pour  $\sigma^*$ ), de caractère liant et anti liant.

**TIPE** : séance de 2h – bilan des séances de 4 h. Analyse des nouvelles consignes publiées sur SCEI.

**TP n°5** (semaines 9 et 10) : Réaction de Cannizzaro – réalisation d'un montage à reflux, filtration sous vide, rôles d'une extraction / lavages.

## **Semaine 10 (17/11/25 au 22/11/25)**

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

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

Diagramme des OM de  $H_2$  et conséquences : stabilité de la liaison, 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.

Exemple des OM de  $O_2$ .

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, existence d'OM non liantes.

**TIPE** : séance de 2h.

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

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

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

## Semaine 11 (24/11/25 au 28/11/25)

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

#### Orbitales moléculaires (OM) :

Présentation de l'interaction de fragments : exemple de  $H_2Be$ .

#### 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  $SN_2$ , 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).

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

**DM n°3** : Révisions de stéréochimie ; orbitales moléculaires ; réacteurs ouverts – thermodynamique chimique.

NB : ce DM est facultatif (même pour les 5/2) car il est là surtout pour montrer sous quelle forme difficile peut apparaître ces thématiques. Il vise surtout la période de révision.

**TP n°6** (semaines 11 et 12) : Alkylation réductrice d'un aminoacide – manipulation de  $NaBH_4$  et purification par recristallisation, notion de synthèse asymétrique.

## Semaine 12 (01/12/25 au 05/12/25)

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

#### 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 frontalières 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 orbital frontalier.

Hydroboration (mécanisme simplifié) – BV de  $BH_3$ . Analyse des sélectivités de cette réaction, régiosélectivité anti-Markovikov.

Synthèse des diols vicinaux ANTI par le passage par un époxyde (ou oxirane, synthétisé par les peroxyacides comme le MCPBA) suivi d'une hydrolyse (mécanisme 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.

**TIPE** : séance de 2 h d'expériences

### **Semaine 13 (08/12/25 au 12/12/25)**

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

##### **Les alcènes :**

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.

##### **Chimie organique : les composés carbonylés :**

Présentation des dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones).

Etude orbitalaire 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).

Etude orbitalaire 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<sub>4</sub>). 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<sub>4</sub>. Cas particulier d'une réduction partielle en aldéhyde.

##### **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.

### **Semaine 14 (15/12/25 au 19/12/25)**

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

##### **Chimie organique : les composés carbonylés :**

Réactivité liée à la présence d'un hydrogène en  $\alpha$  : équilibre de tautomérisation cétone/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.

Aldolisation et cétoalisation : bilan et caractéristiques.

Cas des réactions croisées, difficulté d'obtenir un composé pur, solution par une condensation dirigée.

Synthèse d' $\alpha$ -énone par crotonisation (mécanismes par catalyse basique de type  $E_{1cb}$ ).

Condensation entre deux composés carbonylés : aldolisation/cétoalisation couplée à une crotonisation. Analyse rétro-synthétique d'une  $\alpha$ -énone, argument de convergence vers un produit plus stable (composé cyclique ou conjugué).

**TIPE** : séance supprimée en raison du DS – rattrapée par les séances de 4h.

**ADS n°2** : L'hydrogène industriel (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 6/01/2026) à 11h30, séance facultative.

**DS n°4** : Orbitales – révisions chimie organique – RMN

**Conseil de travail pour les vacances de Noël, sachant que le repos est aussi essentiel :**

- Essayer de revenir des vacances relativement au point sur la **chimie organique** déjà vue (avec la RMN), celle de PCSI et celle de deuxième année jusqu'aux énolates et leur réactivité ; ceci en lien avec la fiche n°14 et la fiche complémentaire n°14. Reprendre aussi sur le DS n°4 si jamais il y a eu des points de blocage.

- Pour les élèves qui font un TIPE de chimie, réfléchir aux positionnements thématiques et à la répartition du travail dans un même groupe ; on fera le point lors de la séance de 4 h du 7/01/2026.

- Pour les élèves qui visent en priorité le concours X/ESPCI avec l'option chimie pour l'ADS, lire le texte distribué et commencer à se mettre dans la situation où il faudrait présenter ce document.

## Vacances de Noël

### Semaine 15 (05/01/26 au 09/01/26)

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

**ADS n°2 : Présentation** « L'hydrogène industriel » (séance facultative)

**Les composés carbonylés :**

Etude du problème de la polyalkylation.

Description électronique des dérivés carbonylés  $\alpha,\beta$  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).

**TIPE** : séance de 4 h en raison d'un futur DS – expériences et discussion éventuelle des MCOT.

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

**DM n°4** : Chimie organique (dérivés carbonylés)

## **Semaine 16 (12/01/26 au 16/01/26)**

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

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

Réalisation pratique : étude théorique d'un TP de synthèse d'un ester simple (d'éthyle).

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.

Révisions de la tosylation.

**TIPE** : séance de 2 h

**TD de révision n°5** : chimie du glucose, cellulose – mécanisme de polymérisation (compléments).

## **Semaine 17 (19/01/26 au 23/01/26)**

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

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

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.

La synthèse des protéines a été évoquée mais n'est pas au programme.

#### **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.

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

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 (inversion cours/TD du 18/02 déplacé pour la bonne progression des apprentissages).**

Introduction - conventions de construction et illustration dans le cas du diagramme du fer, 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. Application : diagramme du cuivre.

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

**TP n°9** (semaines 17 et 18) : 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 (26/01/26 au 30/01/26)**

**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).

**DS n°5 :** Chimie organique surtout centrée sur les carbanions stabilisés et les acides carboxyliques et dérivés – oxydoréduction et E/pH.

**Courbes intensité – potentiel :**

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

## **Semaine 19 (02/02/26 au 06/02/26)**

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

**Courbes intensité – potentiel :**

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 corrosion anaérobie et corrosion par électrodes dissemblables. Corrosion aérobie et exemple de protection contre la corrosion par anode sacrificielle en zinc.

Etude générale d'une électrolyse, lien avec les courbes  $i/E$ , point de fonctionnement.

**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 (09/02/26 au 13/02/26)

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

**Courbes intensité – potentiel :**

Exemple de l'électrolyse de l'eau pour produire du dihydrogène.

Optimisation d'une électrolyse : cas de la production du zinc, rendement faradique, aspect énergétique, perte par phénomènes résistifs. Stockage de l'énergie (pile et accumulateur) : exemple de la batterie au plomb.

**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, géométrie de l'état de transition, exemple d'effet *endo* (qui n'apparaît plus dans le programme).

**TIPE** : séance de 2 h – petit bilan des différents sujets après les MCOT.

## Semaine 21 (16/02/26 au 21/02/26)

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

**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.

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.

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

**TIPE** : séance de 2 h ouverte aux élèves de PCSI.

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

**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.

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

- Profiter de la réalisation de la carte mentale de chimie organique pour faire le point sur cette thématique essentielle et pour bien condenser ses connaissances.

- Conduire les révisions en accord avec le programme du DS n°6 (chimie organique et Diels-Alder– oxydoréduction au complet).

- Bien être au point sur la partie faite sur les complexes et la catalyse.

- Viser le programme des 3 semaines restantes où on fera de la thermodynamique chimique ( $\mu_i$  et diagramme binaire L/V) et donc reprendre la thermodynamique (fondamentale) du début d'année.

Mais aussi, se reposer et s'aérer et revenir en forme.

## **Vacances de février.**

### **Semaine 22 (09/03/26 au 13/03/26)**

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

##### **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  $\mu_i^*$  selon  $T$  ou  $P$ , calcul général (à  $T$ ) de  $\mu_i^*$ . 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.

**Variance** : définition et présentation sur le diagramme (T,P) de l'eau.

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

### **Semaine 23 (17/03/26 au 21/03/26)**

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

**Variance** : Exemple de calcul sur des exemples. Cas particulier où  $P$  n'est pas facteur d'équilibre.

**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, analyse à l'aide de la variance.

Théorème des moments chimiques. Diagramme avec un homoazéotrope, propriété particulière de ce point. Application à la purification par distillation.

**TP n°12** : Tracé du diagramme liquide-vapeur du système eau/propanol – distillation et extraction d'une huile essentielle (clou de girofle) – Dean Stark.

**ADS n°3** : séance facultative de préparation de cette épreuve essentielle pour le concours X-ESPCI – passage communautaire d'étudiants volontaires.

### **Semaine 24 (25/01/26 au 30/01/26)**

#### **Fiche d'exercices n°24 : Cristallographie**

##### **Diagrammes binaires liquide - vapeur :**

Etude dans le cas de la miscibilité nulle en phase liquide (point hétéroazéotrope). Exemple d'un diagramme avec une miscibilité partielle en phase liquide.

**TIPE** : séance bilan – consignes pour la préparation de la présentation. Il y aura une séance facultative bilan (et étude des exposés si vous voulez) le 13 mai au matin (dès 8 h).

## **TD de révision n°7 : Cristallographie**

Etude du cubique faces centrées, de ses sites interstitiels et de ses propriétés. Applications aux cristaux métalliques et ioniques. Analyse de la cohésion et des propriétés de la matière condensée.

**DS n°7** : Chimie catalytique - Thermodynamique chimique et potentiel chimique – binaires L/V - cristallographie. Correction communautaire dans la foulée.

**Fin de la période avant les écrits.**

**Je reste à votre disposition pour toutes questions.**

**Il se peut aussi qu'il y ait quelques manques (par exemple sur CDP) ou des erreurs, ne pas hésiter à me demander des précisions / éclaircissements.**

**Consignes pour les révisions – si jamais vous en voulez.**

- Le point essentiel est le cours (et TD de révisions) et, **au même niveau**, les TP (vérifier les dossiers sur CDP où j'ai pu ajouter des corrections) avec leurs « fiches méthodes ».

- Aller faire un tour sur CDP, en particulier dans les « Documents de cours » pour éviter un trou dans la raquette.

- Le cours peut être abordé avec profit « à l'envers » : on reprend alors les DS et si on voit qu'un outil n'était pas maîtrisé, on revient au cours (et même aux fiches d'exercices, normale et/ou complémentaire). C'est le seul moyen d'acquérir une bonne fiabilité. La maîtrise des outils prime sur l'encylopédisme.

- Il est essentiel de reprendre les DS : être sûr d'abord de savoir refaire ce qu'on savait faire, ceci peut aller vite. Travailler ce qu'on n'a pas su faire en identifiant l'outil du cours qu'on ne maîtrisait pas à l'époque, quitte à reprendre le cours associé. Ceci est la façon la plus efficace de progresser.

- Suivant vos résultats de l'année, le point précédent peut vous laisser un peu de marge (mais il faut équilibrer vos révisions – je conserve mon discours de rentrée). Aussi, pour ceux qui veulent faire de la chimie potentiellement une force, vous pouvez regarder (en choisissant) les DM / compléments / AD sur la synthèse peptidique. En particulier pour les DM, ils sont construits pour être complémentaires des DS.

Voici les parties les plus probables/utiles des DM (je mets le plus prioritaire/rentable avec \*\*\*):

**DM n°1** : A – B\*\*\* (dur mais très classique sur ce thème) – C\*\*\* (incontournable)

**DM n°2** : A\*\* (thème au programme en Python) – B (un exemple typique de CCS)

**DM n°3** : A – B\*\* – C (un exemple typique de X)

**DM n°4**\*\*\*

**DM n°5** : A\*\*\* – B\*\*

**DM n°6** : A\* – B\*\* – C\*\*

**DM n°6 bonus** : typique d'Ulm

**DM n°6 complément OM de ML<sub>4</sub>\*\***

Bon courage.