

SAVOIRS-FAIRE NON EXHAUSTIFS SELON LES DIFFERENTS THEMES OU CHAPITRES

Cinétique :

Il existe 7 types d'exercice de cinétique

- Cinétique formelle en réacteur fermé ou comment déterminer la cinétique d'une réaction à l'aide de valeurs expérimentales :
 - o En solution aqueuse (Relier C à t, puis appliquer la méthode intégrale)
 - o En phase gazeuse (relier P_{tot} à ξ puis à t, puis appliquer la méthode intégrale)
 - o Déterminer l' E_a (connaître la loi d'Arrhenius)
- Mécanisme réactionnel
 - o Avec AEQS
 - o Avec pré-équilibre rapide
- Cinétique enzymatique : **le modèle de Michaelis-Menten**
- Cinétique en réacteur ouvert (Indu avec BM)

Cristallographie :

- Cristaux métalliques : Réseau CFC : populations ; coordinence ; sites interstitiels (type, nombre, habitabilité)
- Cristaux ioniques : condition de tangence anion/cation ; stabilité de la structure : pas de contact entre anion;
- Cristaux covalents : comprendre les différentes propriétés du graphite et du diamant liées à leurs structures cristallines.
- Cristaux moléculaires : les différentes interactions entre entités (I_H , I_{vdW})
- Savoir calculer : la compacité, la masse volumique, la relation entre R et le(s) paramètre(s) de maille, à partir d'une structure fournie.

Atomistique :

Sur les atomes :

- Savoir donner la configuration fondamentale d'un atome, d'un anion et d'un cation (il y a encore trop d'erreurs : on enlève les e- de n le plus grands (pas forcément les derniers mis selon Klechkowski)
- Utiliser le modèle de Slater lorsqu'un document est fourni
- Réactions nucléaires (spontanées, forcées).

Sur les molécules :

- OM des molécules homonucléaires diatomiques :
 - o Diagrammes décorrélés, corrélés (pourquoi ?)
 - o Différencier les OM σ , π , liantes, anti-liantes
- Diagramme d'OM des molécules hétéronucléaires diatomiques :
 - o Dissymétrie dans l'allure des OM
- Diagramme d'OM des grosses molécules : méthode des fragments :
 - o Identifier les plans de symétrie du système
 - o Savoir si les OM sont symétriques ou anti-symétriques p/r aux éléments de symétrie indiqués
 - o Construire le diagramme d'OM
 - o Savoir de quelles OA sont issues les différentes OM
 - o Cas particulier des complexes octaédriques
- Structures de Lewis et moment dipolaire :  attention, vous avez des lacunes !!!
 - o Calculer N_v , en déduire le nombre de doublets à placer
 - o Proposer 1 structure
 - o Vérifier que les atomes de la 2nde période ne sont JAMAIS excédentaires p/r à l'octet et si possible éviter les lacunes.

Sur les complexes :

- Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ -donneur
- Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence.
- Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc d et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène.
- Comprendre l'effet de la donation et de la retro-donation
- Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.

Thermodynamique :

Chap T-2 : Binaire :

- Jongler entre fraction molaire et fraction massique
- Relier l'allure du binaire à la nature du mélange (miscible idéal, miscible NON idéal, NON miscible partiellement miscible)
- Déterminer la nature de chaque phase selon le domaine du diagramme
- Calculs de variance dans chaque domaine
- Construire le binaire à l'aide des courbes d'analyse thermique et réciproquement
- Appliquer le th. de l'horizontale et le th. des moments
- Déterminer la nature du distillat et du résidu lors d'une distillation fractionnée ou hétéroazéotrope

Chap T-3 :

- Grandeurs tabulées dont la réaction de formation (ESR)
- Cycle de Born Haber pour calculer une grandeur de réaction
- Interprétation du signe de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$
- Calcul de T de flamme

Chap T-4 et T-5 :

- Identités thermodynamiques (pour U, H et G)
- Expressions des potentiels chimiques
- Condition d'équilibre ou d'évolution
- Expressions de $\Delta_r G$
- Interprétation du signe de $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$
- Différence entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$
- Expression de K° qui ne dépend que de T
- Expression de Q (⚡ ne pas oublier le $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ si expression avec P)
- Optimisation des équilibres :
 - Influence sur K : influence de T
 - Influence sur Q : influence de P, n_i , V... (tout sauf T)
- Les différents équilibres :
 - Simple et sans rupture d'équilibre
 - Successifs
 - Simultanés

Redox :

Redox 1 :

- Utiliser $\Delta_{1/2\text{red}} G^\circ$ pour déterminer la valeur de E° à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard), déterminer K, déterminer $\Delta_r G^\circ$
- Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique : déterminer la polarité, le sens des e- et de i, l'anode, la cathode, les $\frac{1}{2}$ réactions aux bornes, la réaction de fonctionnement, la fem
- Applications aux diagramme E-pH :
 - Associer les différents domaines à des espèces chimiques données.
 - Déterminer, par le calcul, l'équation ou la pente d'une frontière
 - Prévoir si une réaction est favorisée ou non par superposition de diagrammes potentiel-pH.
 - Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.
 - Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.

Redox 2 :

- Relier i et vitesse de réaction
- expression de i_{sat}
- Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies
- Exploiter les courbes i-E :
 - quelle est la réaction la plus facile
 - est-elle spontanée rapide, spontanée bloquée cinétiquement ou forcée ?
- Trouver U_{seuil} et $U_{\text{géné}}$ pour une électrolyse, U_{service} , U_{vide} pour une pile
- Loi de Faraday : déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Rendement faradique.

Solution aqueuse

Équilibres :

- Connaître les équilibres associés à pKa, pK_d, β_n et pK_s
- Tracer le diagramme de prédominance, d'existence. Courbe de distribution
- Appliquer la méthode de la RP pour trouver l'EC ou la RPE, ensuite appliquer les techniques de T-4 en faisant des hypothèses en accord avec la valeur de K (réaction peu avancée...) pour trouver ξ_{eq}. Déterminer le pH, pL...
- Prévoir les réactions possibles lorsqu'on introduit différents réactifs : tracer un axe en p(particule échangée) (par ex pH ou pL), placer les accepteurs à gauche, les donneurs à droite et appliquer la règle du gamma !

Dosages :

- écrire la ou les réaction de titrage (se ramener au même nombre de particules échangées)
- identifier si le titrage est direct, indirect, indirect en retour
- définir l'ordre des réactions et si elles sont successives (ΔpK >4) ou simultanées (ΔpK < 4).
- écrire les relations aux équivalences, en déduire la concentration de l'espèce titrée
- connaître les points précis où retrouver des grandeurs thermodynamiques tabulées (pKa ou E°, souvent à la ½ équivalence et éventuellement à la double équivalence (2V_{eq}))

Complexes :

- atomistique : cf atomistique
- solution aqueuse : cf solution aqueuse
- cycle catalytique :
 - Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique.
 - Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique (étapes de complexation et de dissociation, d'addition oxydante et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination non réductrice.)
 - Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés

Orga :

- Il faut revoir les mécanismes classiques !!!
 - Aldolisation/Crotonisation
 - Action des RMgX (sur carbonyle, CO₂, ester, époxyde)
 - Esterification (à partir d'un AC ou d'un RCOCl ou anhydride)
 - Acétalisation
 - S_N1, S_N2
 - synthèse magnésienne et précautions
 - Diels-Alder
- réactions qui tombent moins souvent
 - Hydratation d'un alcène
 - Hydroboration d'un alcène
 - Hydrogénation catalytique
 - Michael
 - réduction des C=O
- Refaire quelques rétrosynthèses
- Revoir le poly de résumé sur les TP en chimie orga