

# Programme des colles de chimie PC\*

Semaine 6 : du lundi 8 au vendredi 12 novembre 2021

## 1 Applications du second principe de la thermodynamique à l'étude des transformations chimiques : évolution et équilibre

### Notions et contenus

Identités thermodynamiques, potentiel chimique, enthalpie libre.

Expression du potentiel chimique dans le cas de gaz parfaits, constituants condensé en mélange idéal, solutés infiniment dilués.

Affinité chimique, entropie molaire standard absolue, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction, grandeurs standard associées. Détermination des grandeurs standard à partir des tables.

Relation entre l'affinité chimique, l'enthalpie libre standard de réaction et le quotient réactionnel.

Équilibre physico-chimique : constante thermodynamique d'équilibre relation de Van't Hoff, relation entre affinité chimique, constante d'équilibre et quotient réactionnel.

Variance.

Optimisation d'un procédé chimique par modification de la valeur de la constante d'équilibre ou par modification de la valeur du quotient réactionnel.

### Remarques

Le potentiel chimique n'apparaît que pour exprimer l'affinité chimique. Il n'y a pas d'exercices sur le potentiel chimique proprement dit. Les expressions du potentiel chimique sont admises dans les trois cas du programme : gaz parfait, mélange idéal en phase condensée, soluté infiniment dilué. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée est hors-programme.

**L'approximation d'Ellingham est systématique, les lois de Kirchoff sont hors-programme. Les déplacements d'équilibres ne sont pas étudiés de manière générale mais uniquement sur des exemples concrets : la modification d'un paramètre modifie-t-elle  $K^\circ$  ou  $Q_r$  ? Dans quel sens ? Quel est le déplacement résultant ? Les calculs différentiels à ce sujet sont hors-programme.**

## 2 Révisions de chimie organique de première année

### Structure et représentation des molécules organiques, stéréochimie

Représentations topologique, de Cram, de Newman, perspective.

Descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E. Stéréoisomérisation de configuration : énantiomérisation, diastéréoisomérisation. Stéréoisomérisation de conformation (chaînes aliphatiques et cyclohexane). Ordre de grandeur de la barrière énergétique conformationnelle.

Séparation d'énantiomères et synthèse stéréosélective.

### Analyses polarimétrique et spectroscopique

Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.

Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR, spectroscopie de RMN du proton.

### Mécanismes en chimie organique

Substitution nucléophile, mécanismes limites  $S_N2$  et  $S_N1$  ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.

$\beta$ -élimination E2 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.

Compétition substitution - élimination.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique. Postulat de Hammond.

Addition nucléophile : organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone,  $CO_2$  (avec conditions opératoires).

## Activation de groupe caractéristique

Activation nucléophile des alcools et des phénols (formation d'alcoolates). Synthèse de Williamson.

Activation électrophile des alcools. Protonation (déshydratation avec mécanisme E1). Compétition entre substitution et élimination dans les déshydratations. Action de HX concentré. Formation d'esters sulfoniques (mésylates et tosylates), substitutions nucléophiles et éliminations sur ces esters sulfoniques.

Activation électrophile du groupe carbonyle : acétalisation (avec conditions expérimentales APTS et appareil de Dean-Stark, mécanisme). Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose. Mutarotation du glucose.

## Protection de groupe caractéristique

Protection du groupe carbonyle par un diol.

Protection/déprotection du groupe hydroxyle par formation d'un éther-oxyde benzylique. Protection du groupe hydroxyle par formation d'éthers silylés (approche documentaire).

## Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Identifier une interconversion entre groupes caractéristiques comme un processus d'oxydation ou de réduction, associer les demi équations d'oxydoréduction correspondantes.

Oxydation des alcools selon leur classe : principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires. Aucun oxydant n'est à connaître, seul le principe de la faisabilité de l'oxydation est à savoir.

Oxydation des alcènes : passage au diol par action catalytique de  $\text{OsO}_4$ . Coupure oxydante par action d'un mélange  $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$  (oxydation de Lemieux-Johnson) : principe, conditions opératoires, intérêt.

Réduction des composés carbonylés en alcools par action du tétrahydroborate de sodium (conditions opératoires, mécanisme).