

Programme des colles de chimie

PC*

Semaine du 12 décembre 2022

Les chapitres précédents de chimie organique et ceux vus en première année peuvent évidemment intervenir dans des exercices en complément du programme ci-dessous.

O3 – conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydoréduction

Notions et contenus	Capacités exigibles
Hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone en catalyse hétérogène, aspects stéréochimiques.	Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.
Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes.	Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène.
Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols par addition anti.	Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile, en l'absence d'activation par un acide de Lewis ou de Bronsted.
De l'ester à l'aldéhyde et à l'alcool primaire ; mécanisme schématique de la réduction des esters.	Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile. Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe, à l'aide de données fournies (chimiques et/ou spectroscopiques). Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde ou un alcool primaire.

O2 – additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>De l'acide caboxylique aux amides et aux esters. Activation <i>ex site</i> du groupe carboxyle sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide. Activation <i>in situ</i> du groupe carboxyle par protonation. Autres activations du groupe carboxyle : utilisation d'une banque de réactions.</p> <p>Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p> <p>Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p>	<p>Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle. Proposer et/ou analyser, les cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle. Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'un ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique, selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales. Justifier le choix des conditions expérimentales retenues pour la synthèse des amides.</p>
<p>Des amides ou esters à l'acide carboxylique. Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes.</p>	<p>Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.</p>
<p>Utilisation de la synthèse d'amides ou d'esters pour la protection des groupes carboxyle, amino ou hydroxyle.</p>	<p>Reconnaître ou justifier la nécessité de protéger un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle dans le cadre d'une stratégie de synthèse. Proposer ou justifier des conditions de protection ou de déprotection d'un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle à partir d'une banque de réactions fournie.</p>
<p>Synthèse de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques</p>	<p>Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné. Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés. Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.</p>

Structure primaire des peptides et protéines : acides α -aminés, liaison peptidique.	Identifier un peptide ou une protéine comme un enchaînement d'unités issues d'acides α -aminés (aucune structure ou nomenclature d'acides α -aminés n'est exigible). Identifier les chaînes latérales dans des acides α -aminés, des peptides ou des protéines fournis.
--	---

Révisions de cinétique chimique de première année

Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).</p> <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.</p> <p>Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p> <p>Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.</p>	<p>Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> <p>Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.</p>

Évolution d'un système et mécanisme réactionnel

<p>Modélisation microscopique d'une transformation chimique</p> <p>Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.</p> <p>Modélisation d'une transformation par un mécanisme constitué par plusieurs actes élémentaires successifs; étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire, équilibre rapidement établi, loi de vitesse associée.</p> <p>Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.</p>	<p>Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.</p> <p>Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.</p> <p>Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.</p> <p>Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.</p> <p>Reconnaître les paramètres qui favorisent la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.</p> <p>Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.</p>
<p>Catalyse</p> <p>Catalyse d'une transformation, intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel, sélectivité.</p> <p>Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat.</p>	<p>Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique.</p> <p>Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.</p> <p>Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.</p> <p>Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.</p>