

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 26/02 au 1<sup>er</sup> /03

## TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

### Chapitre 4B : Création de liaisons C-C : réactivité des énolates

#### I. Formation des ions énolates

1. Mobilité du H en  $\alpha$  d'un composé carbonylé
2. Equilibre ou tautomérie céto-énolique
3. Composés analogues : carbanions en  $\alpha$  d'un gpt électroattracteur

#### II. Réaction d'alkylation des énolates

1. Réactivité ambivalente des énolates
2. Alkylation en  $\alpha$  d'un carbonyle

#### III. Aldolisation-Crotonisation

1. Aldolisation non dirigée
2. Aldolisation croisée dirigée
3. Condensation aldolique : aldolisation-crotonisation

#### IV. La réaction de Michael

1. Electrophilie des  $\alpha$ -énones
2.  $A_N$  d'un énolate sur une  $\alpha$ -énone : la réaction de Michael
3. Application : l'annélation de Robinson

#### ↻ Capacités exigibles :

- Ecrire la **formule de la base conjuguée d'un composé carbonyle énolisable** et justifier **sa stabilité** à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le **choix d'une base** permettant de déprotoner un composé carbonyle ou un composé analogue.

- Justifier la **réactivité ambivalente de l'énolate** dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
- Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et **interpréter la régiosélectivité de l'alkylation** de l'énolate.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les **meilleures conditions de préparation d'un aldol** (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation croisée).
- Justifier par la **compétition avec l'aldolisation** l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la **régiosélectivité de la crotonisation** en présence d'une base.
- Décrire les interactions entre les orbitales frontalières des réactifs et interpréter la **régiosélectivité de la réaction de Mickaël**.
- Identifier dans une **analyse rétrosynthétique** les réactifs permettant de réaliser une **addition de Mickaël** sur une  $\alpha$ -énone.

## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

### Chapitre 4 : Grandeurs d'activation

#### I. Théorie de l'état de transition

1. Relation empirique d'Arrhénius
2. Equation d'Eyring : lien entre  $k$  et  $\Delta^\ddagger G$
3. Grandeurs d'activation et interprétation

#### II. Application à l'interprétation de mécanisme en chimie organique

1. Linéarisation de la relation d'Eyring
2. Application à quelques mécanismes

#### III. Application à la catalyse enzymatique

#### ↻ Définir les termes :

Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.

## ↻ Capacités exigibles :

- Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.
- Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.
- Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.
- **Capacité numérique** : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

## Chapitre 3 : Variance et degré de liberté d'un système physico-chimique

### I. Variance et évolution d'un système physico-chimique initialement à l'équilibre

1. Déplacement ou rupture d'équilibre
2. Variance et facteur d'équilibre
  - a) Définitions
  - b) Calcul de la variance
  - c) Variance réduite
4. Loi qualitative de modération : loi de Le Châtelier

### II. Influence de la température ou de la pression

1. Influence de la température (à P cte)
2. Influence de la pression (à T cte)

## ↻ Définir les termes :

Variance, rupture d'équilibre, déplacement d'équilibre, facteur d'équilibre.

## ↻ Capacités exigibles :

- **Dénombrer** les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
- **Déterminer la composition chimique du système dans l'état final**, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.