

# Programme de colle S29 du 01/06 au 06/06

## Options SI

### Chapitre 13 : Diagrammes E-pH

- I. **Diagrammes E-pH : construction**
  - 1) Convention de tracé
  - 2) Frontières entre degrés d'oxydation
  - 3) Frontières verticales
- II. **Utilisation des diagrammes E-pH**
  - 1) Domaines de stabilité – dismutation
  - 2) Stabilité dans l'eau
  - 3) Détermination de constantes thermodynamiques

#### Questions de cours

- Diagramme E-pH de l'eau : tracé et équation des frontières
- Conventions de tracé.
- Stabilité d'une espèce dans l'eau (mise en évidence à l'aide de diagramme E-pH) et réaction observée
- Domaine d'existence et domaine de prédominance
- Domaines d'immunité, passivation, et corrosion

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Diagramme potentiel-pH</b></p> <p>Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</p> <p>Diagramme potentiel-pH de l'eau.</p>	<p>Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données.</p> <p>Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH.</p> <p>Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH.</p> <p>Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.</p> <p>Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p> <p>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</p>

## Options Chimie

### Chapitre 14 : Cinétique des mécanismes réactionnels

- I. **Description d'un mécanisme réactionnel**
  - 1) Acte élémentaire - loi de Van't Hoff (rappel)
  - 2) Vitesse d'une réaction complexe
  - 3) Mécanisme en chaîne ou par stade
  - 4) Vitesse de formation d'une espèce - généralisation
- II. **Détermination de loi de vitesse - approximations**
  - 1) Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)
  - 2) Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS)
  - 3) Équilibres rapides
- III. **Exemples**
- IV. **Catalyse**
  - 1) Profil énergétique (rappel)
  - 2) Catalyse
  - 3) Catalyse enzymatique – équation de Michaelis-Menten

### Chapitre 15 : Oxydoréduction en chimie organique

- I. **Oxydation des alcools**
- II. **Réduction des carbonyles par NaBH<sub>4</sub>**

Notions et contenus	Capacités exigibles
Niveau d'oxydation des espèces organiques Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation.	Identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.
Un exemple d'interconversion entre groupes caractéristiques : du groupe hydroxyalkyle au groupe carbonyle et inversement	Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe. Identifier le produit d'oxydation d'un alcool primaire à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.
Oxydation des alcools selon leur classe : principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.	Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.
Réduction du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones en alcools par action du tétrahydroborate de sodium : mécanisme réactionnel en modélisant l'ion tétrahydroborate comme un ion hydruure.	

### Chapitre 16 : Activation et protection, stratégie de synthèse

#### I Activation nucléophile des alcools

- 1) Echelle de nucléophilie
- 2) Synthèse d'alcoolates
- 3) Application : synthèse d'éther-oxydes (Williamson)

#### II Activation électrophile des alcools

- 1) Caractère électrophile
- 2) Activation par protonation
- 3) Formation d'halogénoalcane
- 4) Déshydratation
- 5) Formation d'esters sulfoniques

#### III Activation électrophile des carbonyles

- 6) Par protonation : acétalisation
- 7) Hémiacétalisation – mutarotation du glucose

#### IV Protection de groupes caractéristiques

- 1) Groupe carbonyle – formation d'acétal avec un diol
- 2) Groupe hydroxyle

#### Questions de cours

Bilan et mécanisme des réactions suivantes :

- Synthèse de Williamson
- Déshydratation intramoléculaire
- Déshydratation intermoléculaire
- Acétalisation

<p><b>Activation électrophile du groupe carbonyle</b></p> <p>Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales (APTS, appareil de Dean-Stark), mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide. Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose, mécanisme limite.</p>	<p>Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation. Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose. Interpréter l'isomérisation du glucopyranose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation.</p>
<p><b>Protection-déprotection</b></p> <p>Protection-déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide. Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournies.</p>	<p>Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes. Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournies, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle. Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.</p>
<p>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible. Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.  Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>
<p><b>Stratégie de synthèse</b></p> <p>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible. Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple. Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>