

# Programme de colle S30 du 11/06 au 15/06

## 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

### Chapitre 17 : Cristallographie

#### I. Modèle du cristal parfait

- 1) Définitions
- 2) Systèmes cristallins
- 3) Limites du modèle

#### II. Les types de solides

- 1) Solides métalliques
- 2) Solides macrocovalents
- 3) Solides moléculaires
- 4) Solides ioniques

### Questions de cours (SI)

- Compacité, définition et calcul pour une maille CFC
- Représentation d'une maille CFC. Population et sites interstitiels
- Maille diamant, calcul de la compacité
- Conditions de contact pour un solide ionique

Chapitre 13

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Diagramme potentiel-pH</b>	Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données.
Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	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.
Diagramme potentiel-pH de l'eau.	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation 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.  Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.  Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

<b>Modèle du cristal parfait</b> Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques. Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	<b>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</b> Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure donnée. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline donnée.
Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique et évolution dans le tableau périodique.	Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.
Modèles d'empilement compact de sphères identiques.	<b>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</b> Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.	
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
<b>Métaux</b> Cohésion et propriétés physiques des métaux.	Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
<b>Solides covalents et moléculaires</b> Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
<b>Solides ioniques</b> Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

## Options PC

### Chapitre 15 : Oxydoréduction en chimie organique

#### I. Oxydation des alcools

- 1) Par des dérivés du chrome(+VI)
- 2) Par le manganèse : permanganate de potassium

#### II. Réduction des carbonyles

- 1) Donneurs d'hydrures
- 2) Caractéristiques et chimiosélectivité
- 3) Mécanisme (pour NaBH<sub>4</sub>)

### 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

#### V. Rétrosynthèse

Approche rétrosynthétique, Stratégies, Chimie verte

### Questions de cours (PC)

- Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique
- Niveau d'oxydation d'un composé organique ; produit(s) d'oxydation d'un alcool en fonction de sa classe
- Réduction du groupe carbonyle par NaBH<sub>4</sub> : bilan et mécanisme

### Chapitre 15

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.	
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.	Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.

### Chapitre 16

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Activation nucléophile des alcools et phénols</b>	Comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes à l'aide d'arguments stériques. Comparer la nucléophilie d'un alcool et de sa base conjuguée.
Formation d'alcoolates par réaction acide-base ou d'oxydo-réduction.	Choisir une base pour déprotoner un alcool ou un phénol à partir d'une échelle de pKa. Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.
Synthèse d'éther-oxyde par la méthode de Williamson ; mécanisme réactionnel.	
<b>Activation électrophile des alcools</b> Activation des alcools in situ par protonation	Comparer les réactivités des liaisons carbone-hétéroatome dans le cas des halogénoalcane, des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxonium.
- déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire ; régiosélectivité et stéréosélectivité éventuelles, mécanisme limite E1 ; compétition substitution-	Prévoir les produits pouvant se former lors de la déshydratation d'un alcool, indiquer le ou les produits majoritaires.

<p>élimination dans le cas des alcools secondaires et tertiaires ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- conversion d'un alcool en halogénoalcane</li> </ul> <p>action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène, mécanismes limites.</p> <p>réaction et réactivité d'esters sulfoniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- conversion d'un alcool en ester sulfonique ;</li> <li>- formation d'alcène par élimination sur un ester sulfonique, mécanisme ;</li> <li>- formation d'espèces chimiques par substitution nucléophile sur un ester sulfonique ;</li> </ul> <p>mécanisme.</p>	<p>Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation in situ par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.</p>
<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.</p> <p>Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose, mécanisme limite.</p>	<p>Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation.</p> <p>Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournies, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle.</p> <p>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</p> <p>Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible.</p> <p>Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.</p> <p>Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>
<p><b>Stratégie de synthèse</b></p> <p>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique</p> <p>Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible.</p> <p>Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.</p> <p>Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>