

## 1 CHIMIE GENERALE

### 1.1 Atomistique et classification périodique

L'atome : noyau, isotopie, électrons.	<i>Aucune notion de radioactivité n'est exigible.</i>
Atome monoélectronique : fonctions d'onde, nombres quantiques $n$ , $l$ , $m_l$ et $m_s$ . Représentations graphiques des fonctions d'onde $s$ , $p$ , $d$ .	<i>La connaissance des expressions analytiques des fonctions d'onde n'est pas exigible.</i>
Atome polyélectronique : orbitales atomiques. Configuration électronique : principe de PAULI, règle de KLECHKOWSKI. Règle de HUND. Électrons de cœur, électrons de valence.	
Construction de la classification périodique des éléments : analyse par périodes et par colonnes. Notion de rayon atomique.	
Électronégativité : évolution dans la classification périodique.	<i>Les définitions précises des différentes échelles d'électronégativité ne sont pas exigibles.</i>

### 1.2 Édifices chimiques

<b>Liaison covalente</b>	
Représentation de LEWIS pour des molécules simples, règle de l'octet et ses limites (lacunes, composés hypervalents, molécules à nombre impair d'électrons).	
Moment dipolaire.	<i>Aucun calcul n'est exigé.</i>
Prévision de la géométrie des molécules par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (dite VSEPR).	<i>On se limitera aux composés de formule <math>AX_nE_p</math> avec <math>n + p \leq 4</math></i>
Conjugaison, mésomérie, formules mésomères.	<i>Cette partie peut être traitée en chimie organique structurale.</i>
<b>Liaisons faibles</b>	
Liaison hydrogène : origine, ordre de grandeur de l'énergie de liaison, géométrie. Forces de VAN DER WAALS.	<i>Les conséquences sur les propriétés chimiques sont explicitement mentionnées, mais aucune étude des solvants ne rentre dans le champ de ce programme. Cette étude reste descriptive et peut ouvrir sur des exemples pris en biochimie.</i>

### 1.3 Thermodynamique chimique

On se limite à l'étude de systèmes physico-chimiques fermés.

<b>Système physico-chimique fermé</b>	
Définition. Description d'un système chimique en réaction : Avancement de la réaction.	
Définition des fonctions d'état H, S et G. Différentielles des fonctions d'état.	<i>Les fonctions H, S et G, sont seules exigibles.</i>
Expression du potentiel chimique.	<i>L'expression du potentiel chimique doit être connue :</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pour un gaz parfait pur, pour un gaz parfait pris dans un mélange idéal ;</li> <li>• pour les solutions idéales et les solides.</li> </ul> <i>L'influence de la pression sur le potentiel chimique pour les phases condensées n'est pas étudiée. Aucune démonstration n'est exigible.</i>
Etat standard, état standard de référence. Grandeurs standard.	<i>Ne sont exigibles que l'enthalpie molaire standard, l'entropie molaire standard, ainsi que l'enthalpie libre molaire standard.</i>
<b>Grandeurs de réaction</b>	
Définition des grandeurs de réaction associées aux fonctions d'état H, S et G.	
Signification des grandeurs de réaction.	<i>Pour un système physico-chimique siège d'une seule transformation physico-chimique évoluant de manière isobare et isotherme, on tracera l'enthalpie libre d'un système en fonction de l'avancement de la réaction.</i>
Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de l'activité	<i>Cas des gaz parfaits, des solutions diluées, des solvants et des corps purs en phase condensée.</i>
Calcul des grandeurs standard de réaction Loi de HESS.	<i>Ne sont exigibles que :</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• les enthalpies standard de formation ;</li> <li>• les enthalpies standard de dissociation de liaison ;</li> <li>• les enthalpies standard de changement d'état</li> <li>• les entropies molaires standard.</li> </ul>
Variation des grandeurs standard : approximation d'ELLINGHAM.	<i>On indiquera que les grandeurs standard sont des fonctions de la température mais qu'un certain nombre de cas peuvent se traiter dans l'approximation d'ELLINGHAM. La relation de KIRCHOFF est hors programme.</i>
Chaleurs de réaction.	<i>Ne sont exigibles que les chaleurs de réaction à pression constante. Est exigible la relation entre transfert thermique reçu par un système physico-chimique en évolution à pression et température constantes, l'enthalpie de réaction et l'avancement de la réaction.</i>
<b>Étude d'un système physico-chimique à l'équilibre</b>	
Condition d'équilibre d'un système physico-chimique. Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et $Q_r$ .	
Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ$ . Influence de la température sur $K^\circ$ (loi de VAN'T HOFF)	

<b>Étude de système physico-chimique proche de l'équilibre</b>	
Critère d'évolution d'un système physico-chimique évoluant de manière isobare et isotherme. Cas de réactions couplées.	
Lois de déplacement d'équilibres.	<i>Seules sont exigibles les influences :</i> · de la température ; · de la pression.

## 1.4 Solutions aqueuses

Les problèmes de solutions aqueuses pourront combiner toutes les parties du programme pour se rapprocher de cas concrets : par exemple, influence du pH sur la solubilité ou le potentiel d'oxydoréduction. Leur résolution pourra être menée à l'aide de méthodes simples comme celle de la réaction prépondérante mais ne devra en aucun cas entraîner des calculs compliqués.

<b>Acido-basité</b>	
Acides et bases de BRÖNSTED, couples acido-basiques dans l'eau. Force des acides et des bases, $pK_A$ , domaines de prédominance.	<i>On décrit les changements de structure des acides aminés lors d'une variation de pH.</i>
Calcul de pH de solutions classiques : acides et bases faibles et forts, ampholytes.	<i>On se limite aux cas simples et à des gammes de concentration réalistes, en évitant toute dérive calculatoire.</i>
Effet tampon, solutions tampon.	<i>La notion d'efficacité d'une solution tampon est hors programme.</i>
<b>Complexes en solution aqueuse</b>	
Constantes de formation (globale $\beta$ , successive $K_f$ ), de dissociation ( $K_d$ ). Domaines de prédominance.	
<b>Composés peu solubles</b>	
Réactions de précipitation, produit de solubilité.	<i>On ne limite pas les exemples aux précipités ioniques.</i>
Solubilité : définition et calcul sur des exemples Facteurs de la solubilité (température, réaction des espèces dissoutes, effet d'ion commun).	
<b>Transferts d'électrons en phase aqueuse</b>	
Couples oxydants réducteurs, nombre d'oxydation. Influence de la précipitation et de la complexation ; influence du pH.	
Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction, formule de NERNST.	<i>La formule de NERNST est admise sans démonstration. On insiste sur la nécessité de constituer une chaîne électrochimique pour atteindre les grandeurs mesurables : les différences de potentiel. L'étude exhaustive des électrodes n'est pas au programme, mais le potentiel d'électrode est défini pour l'ESH, une électrode de référence, une électrode métallique (dite de 1<sup>ère</sup> espèce) et une électrode redox (dite de 3<sup>ème</sup> espèce).</i>
Enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction, constante thermodynamique d'équilibre, exemples de dismutation.	<i>La relation <math>\Delta rG = - nFE</math> est admise sans démonstration.</i>
Influence de la précipitation et de la complexation ; influence du pH.	

## 1.5 Cinétique chimique

Degré d'avancement. Vitesse de réaction. Ordre, constante de vitesse. Dégénérescence de l'ordre. Énergie d'activation, loi d'ARRHENIUS.	<i>On se limite aux systèmes isochores et isothermes.</i>
<b><i>Cinétique formelle</i></b>	
Réactions simples : loi de vitesse pour les réactions d'ordre zéro, un et deux. Temps de demi-réaction.	
<b><i>Méthodes de détermination de l'ordre à partir de données expérimentales</i></b>	
Méthode intégrale à partir des valeurs des concentrations en fonction du temps. Méthode des temps de demi-réaction. Méthode différentielle.	
<b><i>Catalyse</i></b>	
L'étude est limitée à la définition et au rôle d'un catalyseur	

## 2 CHIMIE ORGANIQUE

L'étude de plusieurs fonctions est proposée dans cette partie. Pour chaque transformation chimique, le mécanisme réactionnel est à connaître sauf lorsqu'il est clairement mentionné que celui-ci ne sera pas envisagé.

### 2.1 Chimie organique générale

Règles élémentaires de nomenclature de l'UICPA.	
<b>Représentation et géométrie des molécules</b>	
Formule brute, degré d'insaturation, formules développée et semi-développée.	
Représentations de CRAM et de FISCHER. Ecriture topologique	
Conformations, cas du cyclohexane. Notion d'interconversion chaise-chaise et de conformation bloquée.	
Isomérisie <i>cis-trans</i> des cycles.	
Isomérisie géométrique : configuration <i>Z/E</i> des alcènes.	
Isomérisie optique : chiralité, carbone asymétrique. Enantiomères, diastéréoisomères.	<i>La nomenclature érythro-thréo n'est pas utilisée.</i>
Configuration absolue, descripteur stéréochimique (nomenclature <i>R, S</i> ). Nomenclature <i>D, L</i> pour les sucres et les acides aminés.	
Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de BIOT	
<b>La réaction chimique organique</b>	
Les différents modes de rupture et de formation de liaisons.	
Intermédiaires réactionnels : carbocations, carbanions	<i>La stabilité des intermédiaires est envisagée à l'aide des effets électroniques inductif et mésomère.</i>
Notion de nucléophiles et d'électrophiles.	
Nature des réactions organiques : substitution, élimination, addition.	
Mécanismes de réaction : cinétique, profil énergétique de réaction.	
Notion de catalyse.	

### 2.2 Alcènes

Hydrogénation catalytique, stéréospécificité de la réaction.	
<b>Réactions d'addition électrophile</b>	
Addition d'hydracide. Addition d'eau.	<i>L'aspect cinétique et la régiosélectivité de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation sont interprétés à l'aide des effets électroniques (règle de MARKOVNIKOV).</i>
<b>Epoxydation-hydroxylation</b>	
Époxydation (action d'un peracide - mCPBA).	<i>Le mécanisme n'est pas envisagé</i>
Ouverture d'époxydes en milieu basique et par des nucléophiles variés : alcools, amines, organomagnésiens	<i>La régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture de l'époxyde doivent pouvoir être justifiées.</i>

## 2.3 Monohalogénoalcanes

Substitution nucléophile : mécanismes limites SN1 et SN2 Réaction d'élimination : mécanismes limites E1 et E2. Règle de ZAITSEV	<i>Aucune discussion ne porte sur l'effet du solvant.</i>
Dérivés organomagnésiens : préparation ; propriétés basiques et nucléophiles.	<i>On étudie la réaction des organomagnésiens sur le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, en plus des additions nucléophiles mentionnées plus bas.</i>

## 2.4 Alcools

<b>Rupture de la liaison O-H</b>	
Acidité (ordre de grandeur des $pK_A$ ). Nucléophilie de l'ion alcoolate.	
<b>Réactions nucléophiles</b>	
Substitution nucléophile : formation d'éthers (méthode de WILLIAMSON).	
Addition nucléophile sur un groupe carbonyle : formation d'acétals.	
Additions nucléophiles sur les acides carboxyliques et leurs dérivés : réactions sur les acides carboxyliques et les chlorures d'acyle.	
<b>Rupture de la liaison C-O</b>	
Activation de la fonction alcool en milieu acide ou par formation d'ester sulfonique.	
Réactions de substitution nucléophile.	
Réaction d'élimination (déshydratation).	
<b>Réactions d'oxydation</b>	
Oxydation du méthanol et des autres alcools primaires. Oxydation en aldéhyde, sur-oxydation possible en acide carboxylique	<i>N'est pas exigée la connaissance des différents réactifs et de leur action plus ou moins poussée sur les alcools primaires.</i>
Oxydation des alcools secondaires.	

## 2.5 Amines

Basicité, nucléophilie.	
Réaction avec les halogénoalcanes (HOFFMANN)	<i>La pyrolyse des sels d'ammonium quaternaires ne sera pas envisagée.</i>

## 2.6 Aldéhydes et cétones

<b>Réactions d'addition nucléophile</b>	
Addition d'alcools : formation d'hémiacétals et d'acétals. Cyclisation du glucose, mutarotation.	<i>On insiste sur la réversibilité de la réaction et son application dans une séquence « protection-déprotection » d'une fonction.</i>
Action des organomagnésiens : formation des alcools.	
<b>Réactions de réduction</b>	
Par les hydrures métalliques : NaBH <sub>4</sub>	<i>Le mécanisme ne sera pas envisagé</i>
<b>Réactions dues à la mobilité de proton(s) en α du groupement carbonyle</b>	
Énolisation.	
Alkylation.	<i>On se limite à la C-alkylation sans évoquer la O-alkylation.</i>
Aldolisation, cétoalisation, crotonisation.	<i>Seules des conditions de réaction en milieu basique sont envisagées, sans mécanisme de crotonisation. La réaction de CANNIZZARO n'est pas étudiée.</i>

## 2.7 Acides carboxyliques et dérivés d'acides

Acidité des acides carboxyliques.	
<b>Formation d'esters et d'amides</b>	
Estérification des acides carboxyliques.	
Formation d'esters, d'amides à partir de chlorure d'acyle et d'anhydride d'acide.	<i>La formation des chlorures d'acyle à partir de SOCl<sub>2</sub> sera mentionnée.</i>
<b>Hydrolyse des dérivés d'acide carboxylique</b>	
Hydrolyse des esters : <ul style="list-style-type: none"><li>• en milieu acide ;</li><li>• en milieu basique (saponification).</li></ul>	
<b>Action nucléophile sur les esters</b>	
Organomagnésiens mixtes.	

### 3 TRAVAUX PRATIQUES

Les candidats peuvent être interrogés sur la partie expérimentale de l'enseignement du premier cycle universitaire. Il s'agira pour eux de montrer qu'ils connaissent le matériel, son maniement, son utilité.

Dosages volumétriques acido-basique et redox à l'aide d'indicateurs colorés.	
Tracé de courbes de titrage acido-basique à l'aide d'un pH-mètre.	<i>La nature et le rôle des électrodes utilisées doivent être connus ; leur fonctionnement, en particulier pour l'électrode de verre, ne ressort pas de ce programme.</i>
Tracé de courbes de titrages d'oxydoréduction à l'aide d'un voltmètre (titrage potentiométrique)	
Spectrophotomètre UV-visible ou colorimètre. Loi de BEER-LAMBERT, application et limites.	
Spectroscopie IR	<i>On se limite à caractériser des fonctions à l'aide d'une table fournie.</i>
Utilisation du montage à reflux et de l'ampoule à décanter.	
Chromatographie sur couche mince (CCM)	