

# Programme de Chimie du concours B 2016 (version Juin 2015)

## 1 CHIMIE GÉNÉRALE

### 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.	<i>Toute dérive calculatoire est exclue.</i>
Énergie d'ionisation ; affinité électronique. 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><i>Liaison covalente</i></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>L'étude détaillée de la molécule de dioxygène ne rentre pas dans le champ de ce programme.</i> <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).	
Conjugaison, énergie de résonance. Mésonérie, formules mésonères. Aromaticité	<i>Cette partie peut être traitée en chimie organique structurale.</i>
<b><i>Liaisons faibles</i></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><i>Système physico-chimique fermé</i></b>	
Définition. Description d'un système chimique en réaction : Avancement de la réaction.	
Définition. Différentielles des fonctions d'état. Expression du potentiel chimique.	<i>Les fonctions H, S et G, sont seules exigibles.</i> <i>L'expression du potentiel chimique doit être connue : pour un gaz parfait pur, pour un gaz parfait pris dans un mélange idéal ; pour les solutions idéales et les solides. 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 fonctions d'état H, S et G et des grandeurs de réaction associées	
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>
Relations fondamentales.	
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>
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 libres standard de formation ;</li> <li>• les enthalpies standard de dissociation de liaison ;</li> <li>• les entropies molaires standard.</li> </ul> <i>On introduira à ce propos le principe de NERNST.</i>
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.	
Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ$ . Influence de la température sur $K^\circ$ .	
<b>Étude de système physico-chimique proche de l'équilibre</b>	
Définition de l'affinité chimique.	
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> <ul style="list-style-type: none"> <li>• de la température ;</li> <li>• de la pression.</li> </ul>

## 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-basicité</b>	
Acides et bases de BRÖNSTED, couples acido-basiques dans l'eau. Force des acides et des bases, $pK_A$ , domaines de prédominance.	
Calcul de pH de solutions classiques : acides et bases faibles et forts, ampholytes, sels.	<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 $K_f$ , successive $K_f$ ), de dissociation ( $K_d$ ). Domaines de prédominance.	
<b>Composés peu solubles</b>	
Réactions de précipitation, produit de solubilité. Liens avec l'affinité chimique.	<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.	
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 rédox (dite de 3<sup>ème</sup> espèce).</i>
Affinité chimique d'une réaction d'oxydoréduction, constante thermodynamique d'équilibre, exemples de dismutation.	<i>La relation <math>\Delta G = -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. Réactions composées : la cinétique formelle sera limitée aux réactions opposées (renversables).	
<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>Mécanisme réactionnel</i></b>	
Notion de réaction élémentaire, moléclarité. Notion de mécanisme réactionnel. Étape cinétiquement déterminante. L'approximation de l'état quasi stationnaire peut être présentée à partir d'une réaction de chimie organique, telle que la substitution nucléophile.	<i>La théorie de EYRING (complexe activé) et la théorie des collisions ne sont pas exigibles.</i>
<b><i>Catalyse</i></b>	
L'étude est limitée à la définition et au rôle d'un catalyseur	

## 2 CHIMIE ORGANIQUE

### 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.	<i>L'écriture topologique des molécules est également présentée.</i>
Représentations de CRAM, de NEWMAN, de FISCHER.	
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.	
<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 de dihalogène.	
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.</i>
<b>Époxydation-hydroxylation</b>	
Époxydation (action d'un peracide- MCPBA).	
Ouverture d'époxydes (en milieu acide et basique) par des nucléophiles variés : alcools, amines, organomagnésiens	
<b>Coupure oxydante</b>	
KMnO <sub>4</sub> concentré et chaud ; ozone et hydrolyse en conditions réductrices ou oxydantes	<i>Les mécanismes ne sont pas envisagés.</i>

## 2.3 Benzène et dérivés monosubstitués

Aromaticité	<i>On se limite à la règle de HÜCKEL</i>
<b>Réactions de substitution électrophile aromatique <math>SE_{Ar}</math></b>	
Halogénéation, nitration, sulfonation. Réaction de FRIEDEL et CRAFTS : alkylation, acylation.	<i>La cinétique et la régiosélectivité de la réaction sont expliquées grâce à l'influence des effets électroniques (inductif et mésomère) d'un substituant sur la stabilité de l'intermédiaire de WHELAND.</i>
Oxydation des chaînes latérales.	<i>Aucun mécanisme n'est exigé.</i>

## 2.4 Monohalogénoalcanes

Substitution nucléophile : mécanismes limites $S_N1$ et $S_N2$ Réaction d'élimination : mécanismes limites E1 et E2.	<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 <math>CO_2</math>, en plus des additions nucléophiles mentionnées plus bas.</i>

## 2.5 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>	
Réactions de substitution nucléophile.	
Action de $SOCl_2$ et de $PCl_5$ .	<i>Le mécanisme n'est pas envisagé.</i>
Réaction d'élimination (déshydratation).	
<b>Réactions d'oxydation</b>	
Oxydation du méthanol et des autres alcools primaires.	<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.	

## 2.6 Amines

Basicité, nucléophilie.	
Réaction avec les halogénoalcanes (HOFFMANN)	<i>La pyrolyse des sels d'ammonium quaternaires ne sera pas envisagée.</i>
Amines aromatiques : basicité et nucléophilie	<i>L'action de l'acide nitreux ne sera pas exigée.</i>

## 2.7 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 renversabilité de la réaction et son application dans une séquence « protection–déprotection » d'une fonction.</i>
Addition des amines primaires : formation d'imines.	<i>L'action de la 2,4-DNPH ou de l'hydroxylamine n'est pas envisagée.</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>

## 2.8 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> et de PCl<sub>5</sub> sera mentionnée.</i>
<b>Hydrolyse des dérivés d'acide carboxylique</b>	
Hydrolyse des esters : en milieu acide ; en milieu basique (saponification).	
<b>Action nucléophile sur les esters</b>	
Organomagnésiens mixtes.	
<b>Réactions dues à la mobilité de proton(s) en α du groupement ester</b>	
Alkylation d'esters ; alkylation des diesters maloniques et synthèse malonique	<i>L'existence d'une décarboxylation finale sera indiquée sans justification.</i>
Réaction de CLAISEN.	

### 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 pHmètre.	<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>
Spectrophotomètre UV-visible ou colorimètre. Loi de BEER-LAMBERT, application et limites.	
Utilisation du montage à reflux et de l'ampoule à décanter.	
Distillation fractionnée.	<i>La distillation sous pression réduite n'est pas exigible.</i>
Mesure d'une température de fusion.	
Chromatographie sur couche mince.	