

Programme de colle pour la semaine n°6 (4 au 8 novembre)

Chimie :

Activation du caractère nucléophile

Notions et contenus	Capacités exigibles
Substitution nucléophile aliphatique Activation nucléophile des alcools et phénols : formation d'acoolates par réaction acido-basique. Synthèse d'éther-oxydes par la méthode de Williamson; mécanisme.	Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de plusieurs produits à partir de résultats expérimentaux fournis.
Formation d'ions énolate : acidité de l'atome d'hydrogène en position α d'un groupe carbonyle. Équilibre céto-énolique. Généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position α d'un groupe π -accepteur. C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite S_N2 .	Justifier l'acidité d'un composé énolisable. Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto. Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énolisables.
Addition nucléophile suivie ou non d'élimination Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique. Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme. Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme limite $E1_{CB}$; régiosélectivité. Réaction de Claisen. Mécanisme.	Choisir, dans le cadre d'une stratégie de synthèse, les meilleures conditions de préparation d'un aldol ou d'un cétol issu d'une aldolisation croisée. Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base. Choisir une base adaptée à la déprotonation en position α d'une fonction ester lors d'une réaction de Claisen.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Protection-déprotection Protection-déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol par acétalisation; conditions expérimentales. Protection-déprotection du groupe hydroxyle : synthèse et hydrolyse d'esters, synthèse d'éther-oxydes. Protection-déprotection du groupe amino : synthèse et hydrolyse d'amides.	Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes, une banque de réaction étant fournie le cas échéant. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe carboxyle, d'un groupe amino, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.
Synthèse multi-étapes Modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées. Rendement, optimisation, prise en compte de l'impact environnemental.	Analyser une synthèse multi-étapes fournie en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, activation, protection de groupes caractéristiques, rendement, sélectivité. Proposer ou justifier, éventuellement en s'appuyant sur une banque de réactions fournie, une méthode de modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées adaptée à une synthèse multi-étapes. Concevoir une stratégie de synthèse simple en tenant compte des impacts environnementaux.

Chapitre 1 : Activation de l'aptitude nucléofuge

Chapitre 2 : Activation du caractère électrophile - cas des groupes carbonyle et carboxyle

Chapitre 3 : Activation du caractère nucléophile

Chapitre 4 : Stratégie de synthèse

I. Protection – déprotection

1. Protection – déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol
2. Protection – déprotection du groupe hydroxyle
3. Protection – déprotection du groupe amino

II. Faut-il toujours protéger ?

III. Principes de la chimie verte

IV. Rendement d'une synthèse

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE : Toute la chimie organique de 1^{ere} année

Questions de cours possibles :

Q1C : Aldolisation suivie d'une crotonisation : mécanisme sur l'exemple de la propanone traitée par la soude

Q2C : Réaction de Claisen : mécanisme sur l'exemple de l'éthanoate d'éthyle traité dans l'éthanolate de sodium

Q3C : Protection – déprotection du groupe hydroxyle

Q4C : Protection – déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol

Q5C : Protection – déprotection du groupe amino

Q6C : Isolement (filtration), purification (recristallisation) et caractérisation (T_{fus} , CCM) d'un solide

Q7C : Isolement (extraction, relargage, lavage, séchage, évaporation du solvant) et caractérisation (indice de réfraction, CCM) d'un liquide

Physique :

Chapitre 3 : Description des systèmes fermés de composition variable

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie libre. Identité thermodynamique pour la fonction d'état G . Potentiel chimique.	Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes. Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre. Relier les grandeurs V , S et μ aux dérivées partielles de $G(T, P, n)$.
Condition d'équilibre thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.
Identité d'Euler.	Exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques.
Activité d'un constituant et potentiel chimique dans les cas modèles : — des gaz parfaits : $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$; — des constituants en mélange idéal en phase condensée : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_i)$; — des solutés infiniment dilués : $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$ pour les solutés et $\mu_i(T, P) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P)$ pour le solvant.	Exprimer l'activité d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution infiniment diluée. Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique. Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.).
Influence de la pression sur μ_i^{ref} pour des constituants en phase condensée. Osmose, pression osmotique, loi de van't Hoff.	Interpréter qualitativement le sens de transfert du solvant dans un processus osmotique en termes de potentiel chimique, la relation donnant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression étant fournie. Exploiter la loi de van't Hoff, son expression étant fournie.

I. Fonction d'état enthalpie libre G

1. Expression générale
2. Transformation mono(iso)bare et mono(iso)therme, $W_{\text{autre}} = 0$, système macroscopiquement au repos
3. Identité thermodynamique pour un système fermé de composition constante

II. Potentiel chimique d'un corps pur

1. Potentiel chimique du corps pur μ^*
2. Identité thermodynamique dG^*

III. Application à l'étude de l'évolution et de l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

1. Critère d'évolution lors d'un changement d'état
2. Critère d'équilibre lors d'un changement d'état

IV. Description thermodynamique d'un mélange de composition variable (cas d'une réaction chimique)

1. Potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i
2. Identité d'Euler
3. Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique A_i
4. Influence de la pression pour des constituants en phase condensée – Application au phénomène d'osmose

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE :

- 1) Changements d'état du corps pur (Ch. 7)
- 2) Transferts thermiques (Ch. 8)
- 3) Diffusion de particules (Ch. 15)

Questions de cours possibles :

Q1P : Enthalpie libre : expression / Variation de l'enthalpie libre dans le cas d'une transformation mono(iso)bare et mono(iso)therme (cas d'un système macroscopiquement au repos et soumis uniquement au travail des forces pressantes) : critères d'évolution spontanée et d'équilibre

Q2P : Diagrammes P,T et P,v d'un corps pur.

Q3P : Loi phénoménologique de Fick : expression, grandeurs, unités // Loi d'échelle liant les échelles caractéristiques spatiales et temporelles et le coefficient de diffusion

Q4P : Flux thermique, résistance thermique, association de résistances thermiques // Loi de Newton pour le transfert conducto-convectif