

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 10/03 au 14/03

## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

### Chapitre 4 : Changements d'état isobares de mélanges binaires

#### I. Changement d'état du corps pur

1. Diagramme de phase (P,T)
2. Liquéfaction de la vapeur d'eau
3. Corps pur diphasé en équilibre

#### II. Diagramme isobare d'équilibre avec miscibilité totale

1. Paramètre de composition
  - a) Quantités de matière
  - b) Fractions molaires
  - c) Fractions massiques
2. Diagrammes de phases liquide-vapeur
  - a) Nombre de degrés de liberté
  - b) Diagramme binaire pour un mélange liquide idéal
  - c) Diagramme binaire pour un mélange liquide non idéal
3. Lecture graphique de la composition
  - a) Lecture de la température de début et de fin de changement d'état
  - b) Théorème de l'horizontale
  - c) Théorème des moments chimiques
4. Application à la distillation
  - a) Distillation simple d'un mélange binaire idéal
  - b) Distillation fractionnée d'un mélange idéal
  - c) Distillation fractionnée d'un mélange non idéal (avec homoazéotrope)
5. Construction expérimentale des diagrammes binaires
  - a) Courbes d'analyse thermique
  - b) Calcul du nombre de degrés de liberté

#### III. Diagrammes isobare d'équilibre sans miscibilité totale

1. Diagramme binaire liquide-vapeur avec miscibilité nulle à l'état liquide
  - a) Allure du diagramme et construction
  - b) Application aux distillations (hydrodistillation et distillation hétéroazéotrope)
2. Diagramme binaire liquide-vapeur avec miscibilité partielle à l'état liquide
  - a) Phénomène de démixtion
  - b) Diagramme binaire isobare avec miscibilité partielle

#### Objectifs du chapitre

##### ➡ Définir les termes :

Corps pur, mélange idéal ou non idéal, mélange homoazéotrope/ hétéroazéotrope, courbe d'analyse thermique, distillation simple/ fractionnée/ hétéroazéotrope.

##### ➡ Capacités exigibles :

- Construire un diagramme isobare d'équilibre entre deux phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyses thermiques.
- Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes, hétéroazéotropes,.
- Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
- Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction molaire ou massique donnée :
  - Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe ;
  - Déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ;
  - Donner la composition des phases en présence à une température T fixée ainsi que les quantités de matière ou les masses dans chaque phase
- Déterminer la solubilité d'une des espèces chimiques du système binaire dans l'autre à partir du diagramme binaire.
- Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée, une distillation hétéroazéotrope à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur.

## TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

### Chapitre 4B : Création de liaison C-C : Réactivité des énolates

#### I. Formation des ions énolates

#### II. Réaction d'alkylation des énolates

#### III. Aldolisation-Crotonisation

#### IV. La réaction de Michael

##### ➤ Capacités exigibles :

- Ecrire la **formule de la base conjuguée d'un composé carbonyle énolisable** et justifier sa **stabilité** à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le **choix d'une base** permettant de déprotoner un composé carbonyle ou un composé analogue.
- Justifier la **réactivité ambidente de l'énolate** dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
- Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et **interpréter la régiosélectivité de l'alkylation** de l'énolate.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les **meilleures conditions de préparation d'un aldol** (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation croisée).
- Justifier par la **compétition avec l'aldolisation** l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la **régiosélectivité de la crotonisation** en présence d'une base.
- Décrire les interactions entre les orbitales frontalières des réactifs et interpréter la **régiosélectivité de la réaction de Mickaël**.
- Identifier dans une **analyse rétrosynthétique** les réactifs permettant de réaliser une **addition de Mickaël** sur une  $\alpha$ -énone.

### Chapitre 4C : Création de liaison C-C : Réaction de Diels-Alder

#### I. Caractéristiques de la réaction

1. Bilan
2. Mécanisme
3. Caractère renversable : rétro – Diels-Alder
4. Application du modèle des orbitales frontalières

#### II. Aspects cinétiques de la réaction de Diels-Alder

1. Conformation du diène
2. Influence des substituants et règle d'Alder

#### III. Régiosélectivité

1. Résultats expérimentaux
2. Justification de la régiosélectivité

#### IV. Stéréosélectivité

1. Résultats expérimentaux
2. Justification de la stéréosélectivité/stéréospécificité

**Logiciels et site utiles :** Chemtube3d :

<http://chemtube3d.com/DAtitle%20page.html>

##### ➤ Définir les termes :

Diène, diénophile, cycloaddition thermique, approche supra-supra (ou suprafaciale), interaction frontalière principale, réaction de rétro-Diels-Alder.

##### ➤ Capacités exigibles :

- Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs.
- Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.