

Programme de colle Semaine 4
Du 06/10 au 11/10

Révisions des réactions de chimie organique de première année :

- Acétalisation
- Substitutions nucléophiles 1 et 2
- β éliminations 1 et 2
- Activation nucléophile d'un alcool par formation d'un alcoolate
- Synthèse de Williamson
- Conversion d'un alcool en halogénoalcane
- Activation des alcools par formation d'esters sulfoniques
- Synthèse d'un organomagnésien à partir d'un halogénoalcane
- Action d'un organomagnésien sur un aldéhyde ou une cétone
- Action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone

Autres révisions de premières années :

- Méthode pour trouver la représentation des molécules selon Lewis en calculant le nombre d'électrons de valence de la molécule
- Passage de la représentation de Cram à la représentation de Newmann et inversement
- Méthode VSEPR

Connaître l'état final d'un système à partir des conditions initiales et de la constante d'équilibre d'une réaction.

- Etre capable de faire une hypothèse en fonction de la valeur de la constante thermodynamique et de la valider à la fin.

TP Titrage d'oxydoréduction

- Donner les expressions des constantes de réaction pour une réaction d'oxydoréduction.
- Etre capable de citer les incertitudes associées à un titrage.
- Expliquer le principe d'un programme python Monte Carlo.

TP chromatographie sur couche mince :

- Expliquer toute la préparation d'une plaque de chromatographie sur couche mince.
- Savoir comment sont séparées les molécules déposées sur une plaque de chromatographie sur couche mince : L'affinité avec le solvant ou l'affinité avec les groupes silanol polaires protiques de la plaque. (Aux colleurs, l'effet du solvant qui peut, par son adsorption, pousser les molécules déjà adsorbées sur la plaque n'a pas été vu).
- Rapport frontal et explication du calcul
- Expliquer comment on peut suivre une réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince.

Chimie organique 2 : Exercices UNIQUEMENT

<p>Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge</p>	
<p>De l'acide carboxylique aux amides et aux esters.</p> <p>Activation <i>ex situ</i> du groupe carboxyle sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide.</p> <p>Activation <i>in situ</i> du groupe carboxyle par protonation.</p> <p>Autres activations du groupe carboxyle : utilisation d'une banque de réactions.</p> <p>Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p> <p>Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p>	<p>Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle.</p> <p>Proposer et/ou analyser, le cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle.</p> <p>Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'un ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique, selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales.</p> <p>Justifier le choix des conditions expérimentales retenues pour la synthèse des amides.</p>
<p>Des amides ou esters à l'acide carboxylique.</p> <p>Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes.</p>	<p>Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.</p>
<p>Synthèse de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques.</p>	<p>Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné.</p> <p>Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés.</p> <p>Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.</p>
<p>Utilisation de la synthèse d'amides ou d'esters pour la protection des groupes carboxyle, amino ou hydroxyle.</p>	<p>Reconnaître ou justifier la nécessité de protéger un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle dans le cadre d'une stratégie de synthèse.</p> <p>Proposer ou justifier des conditions de protection ou de déprotection d'un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle à partir d'une banque de réactions fournie.</p>

<p>Structure primaire des peptides et protéines : acides α-aminés, liaison peptidique.</p>	<p>Identifier un peptide ou une protéine comme un enchaînement d'unités issues d'acides α-aminés (aucune structure ou nomenclature d'acides α-aminés n'est exigible).</p> <p>Identifier les chaînes latérales dans des acides α-aminés, des peptides ou des protéines fournis.</p>
--	--

Chimie organique 3 : Cours et Exercices

INTRODUCTION	1
I- Oxydation ménagée des alcools	4
A. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires	4
B. Oxydation des alcools secondaires	5
C. Oxydation des alcools primaires en aldéhyde	6
II- Oxydation des alcènes	9
A- <u>Époxydation</u> des alcènes	9
B- Ouverture de l'époxyde	11
1. Réaction d'hydrolyse basique d'un époxyde :	11
2. Réaction d'ouverture d'un époxyde par un organomagnésien	12
III- Réduction des alcènes et des alcynes	15
A. Généralités	15
B. Catalyse hétérogène	16
C. Catalyse homogène	20
IV- Réduction des carbonyles et des esters	21
A. Réactifs nécessaires à la réduction des composés carbonylés et des dérivés d'acide	21
1. H ₂ avec un catalyseur solide pas intéressant	21
2. Utilisation d'ions hydrures covalents	22
a. Hydrure ionique (NaH, LiH et KH) pour les réactions acides/bases uniquement	22
b. Hydrure covalent : NaBH ₄ et LiAlH ₄	22
B. Réduction des aldéhydes et des cétones	23
C. Réduction des esters	24
1. Réduction des ester en alcool : LiAlH ₄	24
2. Réduction des ester en aldéhyde avec le DIBAL-H	26
E. Bilan sur la réduction des esters, des aldéhydes et des cétones	27
BILAN DU CHAPITRE	27

Transformation de la matière 1 : Cours et exercices

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe	2
A. Caractéristiques d'un système physico-chimique	2
1. Définitions générales: système/milieu extérieur/constituant physico-chimique	2
2. Système isolé/fermé/ ouvert	2
3. Variables extensives/intensives	2
a. Identifier si une variable est extensive ou intensive	2
b. Grandeurs intensives pertinentes en chimie	3
4. Variable d'état et fonction d'état	3
a. Variable d'état	3
b. Fonction d'état	3
c. Différentielle totale exacte d'une fonction d'état	3
5. Transformations d'un système physico-chimique	3
a. Définition	3
b. Caractéristiques d'une transformation	4
c. Coefficient stoechiométrique algébrique	4
B. Premier principe de la thermodynamique	5
1. Principe de conservation de l'énergie : $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$	5
2. Système au repos en thermochimie : $\Delta E = \Delta U$	5
a. Le repos macroscopique implique : $\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0$	5
b. Premier principe pour un système isolé $\Delta E = \Delta U = 0$	5
3. Échange d'énergie avec le milieu extérieur $\Delta E = \Delta U = W + Q$	6
a. Échange d'énergie sous forme de travail W et de transfert thermique Q	6
b. Variation infinitésimale ($dU = \delta W + \delta Q$) et macroscopique ($\Delta U = W + Q$) de l'énergie interne	6
c. Travail W décomposée en travail des forces de pression et travail utile : $W = W_p + W_{\text{utile}}$	6
4. Variation de l'énergie interne à volume constant $\Delta U = Q = C_v \Delta T$	6
a. Différentielle de U en fonction des variables d'état T, V et n_i	7
b. Capacité thermique à volume constant C_v	7
c. C_v supposé indépendante de la température	7
d. D'après le premier principe : $\Delta U = Q$ à volume constant	7
II- Fonction Enthalpie H	7
A. Généralités	7
1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q + W'$	7
2. $\Delta H = Q$ en l'absence de travail utile	8
3. H est une fonction d'état	8
4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T, P et n_i	9
B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante	9
1. Capacité thermique (C_p) à pression constante, $dH = C_p dT$	9
2. Capacités thermiques molaire ($C_{p,m}$) et massique (c_p) à pression constante	9

III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$	12
A. État standard et enthalpie standard de réaction	12
1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T	12
2. Enthalpie molaire standard à la température T	13
a. Définition	13
b. Pour un mélange idéal : lien entre l'enthalpie et l'enthalpie molaire standard	13
c. Expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à la température T :	13
3. Pour un mélange idéal, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$	13
4. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante}$	13
5. Variation d'enthalpie dans le cas d'une transformation chimique $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$	14
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$	15
a. Etat standard de référence d'un élément chimique : cas général	15
b. Etat standards de référence d'un éléments chimiques : exceptions	16
c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A	16
d. Enthalpie standard de formation : définition	16
e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)	17
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation	17
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur	17
9. Enthalpie standard de d'ionisation et d'attachement électronique	18
B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess	18
1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques	18
2. Généralisation : Loi de Hess	19

Cours et Exercice simple :

IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare	20
A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement	20
1. Température finale du système	20
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air	20
B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme	21
C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction	23

TM2 : Cours uniquement

I. Second principe de la thermodynamique	3
A. Énoncé du seconde principe	3
B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique	4
1. $S = k_B \ln(\Omega)$	4
2. L'entropie de ne peut qu'augmenter dans un système isolé	4
3. Le système ne revient jamais à son état initial	4
4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées	5
C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$	5
D. Identités thermodynamiques	5
1. $dU = -PdV + TdS$	5
2. $dH = TdS + VdP$	6