

Programme de colle Semaine 4
Du 05/10 au 10/10

Révisions de première année :

- Relation d'isomérisation : régioisomère, diastéréoisomères, énantiomères, composé méso (*également vu dans O_1*)
- Loi de Biot : Donner la formule avec les bonnes unités
- Classement de différents carbocations en fonction de leur stabilité : effet mésomère, effet inductif
- Sélectivité d'une réaction chimique : régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité (notions *également abordées dans O_1*)
- Intérêt d'une protection en chimie organique : Caractéristique d'un bon groupe protecteur (notions *également abordées dans O_2*)
- Détermination d'un état d'équilibre à partir d'une réaction dont on connaît les concentrations initiales des réactifs et le K^o
- Titrage acido-basique d'un diacide : analyse des réactions simultanées et successives (notions également abordées lors du TP 1 + Soutien du 1er octobre)
- Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique à partir du K^o et des quantités de matière initiales

TP 2 : Dosages du peroxydes d'hydrogène et méthode de Monte-Carlo

- Déterminer et exprimer la constante d'équilibre K^o d'une réaction d'oxydoréduction.
- Expliquer pourquoi une réaction thermodynamiquement très favorable peut être bloquée ou très lente cinétiquement.
- Établir l'équation-bilan d'une réaction d'oxydoréduction à partir des demi-équations électroniques des couples Ox/Red impliqués.
- Exprimer la relation à l'équivalence pour une réaction de titrage.
- Convertir un pourcentage massique en concentration molaire (et inversement).
- Identifier et quantifier les incertitudes associées aux mesures de volume (burette graduée, pipette jaugée).
- Expliquer le principe de la méthode de Monte-Carlo pour l'évaluation des incertitudes-types composées.

TP 3 : Arrêt de la synthèse de Jasmin

- **Absorption UV** : Savoir identifier les réactifs susceptibles d'absorber dans l'UV.
- **Principe de la CCM** : Comprendre la migration selon l'affinité différentielle des composés pour la silice (phase stationnaire) ou la phase mobile (*Note aux colleurs : l'effet « push-pull » n'a pas été abordé*).
- **Rapport frontal** : Savoir calculer un rapport frontal (R_f).

- **Mise en œuvre** : Savoir expliquer l'installation expérimentale d'une chromatographie sur couche mince.
- **Suivi de réaction** : Montrer comment la technique de la CCM peut permettre de suivre l'évolution d'une réaction chimique.

Chimie organique 2 : Exercices uniquement

Introduction

I- Propriétés et réactivité des acides carboxyliques et de leurs dérivés

- A- Structure et réactivité des acides carboxyliques
- B- Mécanisme d'addition nucléophile - élimination
- C- Comparaison de la réactivité des dérivés d'acide

II- De l'acide carboxylique aux amides et aux esters

- A- Activation de l'acide carboxylique
 - 1. Activation ex situ
 - 2. Activation in situ
- B- Estérification
 - 1. Estérification de Fischer (activation in situ)
 - 2. Estérification à partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride (activation ex situ)
- C- Synthèse des amides par activation ex situ des acides carboxyliques
- D- Synthèse des polyesters et des polyamides pour la formation de polymères

III- Hydrolyse des dérivés d'acide

- A. Hydrolyse des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide
- B. Hydrolyse des esters
 - 1. Hydrolyse des esters en milieu acide
 - 2. Hydrolyse des esters en milieu basique (saponification)
- C. Hydrolyse des amides
- D. Réactions analogues
 - 1. La transestérification
 - 2. Action d'un organomagnésien sur un ester

IV- Application à la synthèse peptidique.....

- A- Acides aminés, peptides et protéines.....
- B- Stratégie de synthèse d'un peptide : protection et activation.....

Notions du programme :

Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge	
De l'acide carboxylique aux amides et aux esters. Activation <i>ex situ</i> du groupe carboxyle sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide. Activation <i>in situ</i> du groupe carboxyle par protonation. Autres activations du groupe carboxyle : utilisation d'une banque de réactions. Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites. Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.	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. Proposer et/ou analyser, le cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle. 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. Justifier le choix des conditions expérimentales retenues pour la synthèse des amides.
Des amides ou esters à l'acide carboxylique. Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes.	Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.
Synthèse de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques.	Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné. Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés. Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.

Chimie organique 3 : Cours + Exercices

I- Oxydation ménagée des alcools

- A. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires
- B. Oxydation des alcools secondaires
- C. Oxydation des alcools primaires en aldéhyde

II- Oxydation des alcènes

- A- Époxydation des alcènes
- B- Ouverture de l'époxyde
 - 1. Réaction d'hydrolyse basique d'un époxyde :
 - 2. Réaction d'ouverture d'un époxyde par un organomagnésien

III- Réduction des alcènes et des alcynes

- A. Généralités
- B. Catalyse hétérogène
- C. Catalyse homogène

IV- Réduction des carbonyles et des esters

- A. Réactifs nécessaires à la réduction des composés carbonylés et des dérivés d'acide
 - 1. H₂ avec un catalyseur solide pas intéressant
 - 2. Utilisation d'ions hydrures covalents
 - a. Hydrure ionique (NaH, LiH et KH) pour les réactions acides/bases uniquement
 - b. Hydrure covalent : NaBH₄ et LiAlH₄
- B. Réduction des aldéhydes et des cétones
- C. Réduction des esters
 - 1. Réduction des ester en alcool : LiAlH₄
 - 2. Réduction des ester en aldéhyde avec le DIBAL-H
- D. Bilan sur la réduction des esters, des aldéhydes et des cétones

Transformation de la matière 1 (TM1) : Cours + Exercices

INTRODUCTION

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe

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

- Variation d'énergie : $\Delta E = \Delta U$ en thermochimie car pas de variations macroscopiques d'énergies potentielle et cinétique ($\Delta E_p = 0$, $\Delta E_c = 0$)

II- Fonction Enthalpie H

- A. Généralités
 1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q + W'$
 2. $\Delta H = Q$ en l'absence de travail utile
 3. H est une fonction d'état
 4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T , P et n_i
- B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante
 1. Capacité thermique (C_p) à pression constante,
 2. Capacités thermiques molaire ($C_{p,m}$) et massique (c_p) à pression constante
 3. Calcul de la variation d'enthalpie lors d'une variation de température $\Delta H = C_p \Delta T$
 - 3.1. Expression
 - 3.2. Capacité thermique supposée indépendante de la température :
- C. Pour les phases condensées, $\Delta U = \Delta H = C \Delta T$
- D. Variation de l'enthalpie avec la composition
 1. Enthalpie molaire partielle
 2. Théorème d'Euler
 - a. En fonction de la quantité de matière de chaque constituant
 - b. En fonction de l'avancement de la réaction
 3. Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \Delta H /$
 4. Généralisation sur l'opérateur de Lewis Δ_r

III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

A. État standard et enthalpie standard de réaction

1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T
2. Enthalpie molaire standard à la température T
3. $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$
4. Pour une transformation chimique monobare $Q = \Delta_r H^\circ \xi$
5. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante}$
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$
 - a. État standard de référence d'un élément chimique : cas général
 - b. États standards de référence d'un élément chimique : exceptions
 - c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A
 - d. Enthalpie standard de formation : définition
 - e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur
9. Enthalpie standard d'ionisation et d'attachement électronique

B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess

1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques
2. Généralisation : Loi de Hess

IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare

A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement

1. Température finale du système
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air

B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme

C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction