

# Programme des colles de chimie

PC\*

Semaine du 14 novembre 2022

## T4 – changements de phase des mélanges binaires

Un premier TP a été fait mais en TP tournant : certains ont donc déjà fait le TP distillation, d'autres le TP hydrodistillation. Tous auront fait les deux TP le mercredi 9/11.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Corps pur, mélange, système binaire, fractions molaire et massique.  Miscibilité totale, partielle ou nulle.	Convertir des fractions molaires en fractions massiques dans le cas de systèmes binaires et inversement. Interpréter la miscibilité à l'échelle microscopique par des interactions entre entités. Citer la température comme facteur d'influence de la miscibilité.
Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur : - avec miscibilité totale à l'état liquide, - avec miscibilité nulle à l'état liquide, - avec miscibilité partielle à l'état liquide. Théorème des moments chimiques	Construire un diagramme isobare d'équilibre entre phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique. Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes, hétéroazéotropes. Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre phases, pour une 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 ; - déterminer la composition des phases en présence à une température 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.
Distillations.	Interpréter une distillation simple, une hydrodistillation, une distillation fractionnée, à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur.

## Capacité expérimentale

Mettre en œuvre une distillation fractionnée ou une hydrodistillation à la pression atmosphérique.

# Révisions de chimie organique de première année

## Questions de cours

Chaque étudiant aura en début de colle une question de cours de chimie organique choisie dans la liste suivante.

1. Réactions de substitution nucléophile bimoléculaire : mécanisme, profil énergétique, aspects cinétiques et stéréochimiques.
2. Réactions de substitution nucléophile monomoléculaire : mécanisme, profil énergétique, aspects cinétiques et stéréochimiques.
3. Réactions de  $\beta$ -élimination bimoléculaire : mécanisme, profil énergétique, propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.
4. Réaction d'un organomagnésien mixte avec un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : bilan de la réaction, conditions expérimentales, mécanisme et intérêt en synthèse.
5. Synthèse de Williamson d'un éther-oxyde : bilan, conditions expérimentales et mécanisme.
6. Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : conditions expérimentales, régiosélectivité, stéréosélectivité et mécanismes.
7. Conversion d'un alcool en halogénoalcane par une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène : conditions expérimentales et mécanismes.
8. Formation d'un alcène par élimination basique sur un ester sulfonique : conditions expérimentales et mécanisme.
9. Formation d'un halogénoalcane par substitution sur un ester sulfonique : conditions opératoires et mécanisme.
10. Réduction des composés carbonyles en alcool : conditions expérimentales et mécanisme (l'ion tétrahydroborate est modélisé par un ion hydrure).
11. Protection du groupe carbonyle par un diol (et réciproquement) : conditions expérimentales et mécanisme ;
12. Hydrolyse acide d'un (a)cétal : conditions opératoires et mécanisme ;

# Programme de première année

## Structure des entités chimiques organiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Isomérisation de constitution.</p> <p>Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle.</p> <p>Représentation de Newman.</p> <p>Représentation topologique.</p> <p>Stéréoisomérisation de configuration : chiralité, énantiomérisation, diastéréoisomérisation descripteurs stéréochimiques <i>R</i>, <i>S</i>, <i>Z</i>, <i>E</i>.</p> <p>Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.</p> <p>Séparation de diastéréoisomères et d'énantiomères</p>	<p>Comparer la stabilité de plusieurs conformations.</p> <p>Interpréter la stabilité d'un conformère donné.</p> <p>Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes.</p> <p>Déterminer la relation d'isomérisation entre deux isomères.</p> <p>Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné.</p> <p>Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères.</p> <p><b>Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique en utilisant l'activité optique.</b></p> <p>Citer des analogies et différences de propriétés entre des diastéréoisomères et des énantiomères.</p> <p>Reconnaître des protocoles de séparation de stéréoisomères.</p>

## Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels</b></p> <p>Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile.</p> <p>Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, moléclarité, complexe activé, intermédiaire réactionnel.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p> <p>Formalisme des flèches courbes.</p>	<p>Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.</p> <p>Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire.</p> <p>Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé.</p> <p>Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs.</p> <p>Donner la loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p> <p>Utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.</p>
<p><b>Synthèse organique en laboratoire</b></p> <p>Déroulement expérimental d'une synthèse organique : étapes de transformation, de séparation, de purification et de caractérisation. Détermination du rendement.</p>	<p><b>Mettre en œuvre un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire. Justifier et réaliser les différentes étapes de cette synthèse.</b></p>
<p><b>Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes</b></p> <p>Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites <math>S_N2</math> et <math>S_N1</math> ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.</p> <p><math>\beta</math>-élimination ; mécanisme limite E2, propriétés stéréochimiques, régiosélectivité.</p>	<p>Justifier le choix d'un mécanisme limite <math>S_N2</math> et <math>S_N1</math> par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction.</p> <p>Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile.</p> <p>Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité.</p> <p>Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une <math>S_N1</math>.</p> <p>Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle propriétés stéréochimiques, régiosélectivité d'une <math>\beta</math>-élimination sur un halogénoalcane acyclique.</p> <p>Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.</p>
<p><b>Construction du squelette carboné : synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes</b></p> <p>Organomagnésiens mixtes : propriétés nucléophiles ; préparation à partir des espèces halogénées ; inversion de polarité (Umpolung) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée.</p> <p>Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.</p>	<p>Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.</p> <p><b>Décrire et mettre en œuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone-carbone. Justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.</b></p>

## Techniques spectroscopiques de caractérisation

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge</b>            Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant.            Transmittance, absorbance.</p>	<p>Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée.            Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.            Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.</p>
<p><b>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton</b>            Notion de déplacement chimique, de constante de couplage, d'intégration.            Couplage du premier ordre <math>A_m X_p</math>, <math>A_m M_p X_q</math>.</p>	<p>Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages.            Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton, les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies.            Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique.            Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques.            Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.</p>

## Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Niveau d'oxydation des espèces organiques</b>            Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation.</p>	<p>Identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.</p>
<p><b>Un exemple d'interconversion entre groupes caractéristiques : du groupe hydroxyalkyle au groupe carbonyle et inversement</b>            Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.</p> <p>Réduction du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones en alcools par action du tétrahydroborate de sodium : mécanisme réactionnel en modélisant l'ion tétrahydroborate comme un ion hydrure.</p>	<p>Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe.            Identifier le produit d'oxydation d'un alcool primaire à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.</p> <p>Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.</p>

## Activation de groupes caractéristiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Activation de groupe caractéristique</b></p> <p><b>Activation nucléophile des alcools et phénols</b> Formation d'alcooles par réaction acido-basique ou d'oxydoréduction.</p> <p>Synthèse d'éther-oxyde par la méthode de Williamson ; mécanisme réactionnel.</p>	<p>Comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes à l'aide d'arguments stériques. Comparer la nucléophilie d'un alcool et de sa base conjuguée. Choisir une base pour déprotoner un alcool ou un phénol à partir d'une échelle de <math>pK_a</math>.</p> <p>Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.</p>
<p><b>Activation électrophile des alcools</b></p> <p>Activation <i>in situ</i> par protonation</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire (conditions opératoires, régiosélectivité et stéréosélectivité éventuelles, mécanisme limite E1) ; compétition substitution-élimination dans le cas des alcools secondaires et tertiaires.</li> <li>— conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène, mécanismes limites.</li> </ul> <p>Formation d'esters sulfoniques</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— conversion d'un alcool en ester sulfonique ;</li> <li>— formation d'alcène par élimination basique sur un ester sulfonique, mécanisme ;</li> <li>— formation d'espèces chimiques par substitution sur un ester sulfonique, mécanisme.</li> </ul>	<p>Comparer les réactivités des liaisons carbone-hétéroatome dans le cas des halogénoalcane, des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxonium.</p> <p>Prévoir les produits pouvant se former lors de la déshydratation d'un alcool, indiquer le ou les produits majoritaires.</p> <p>Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation <i>in situ</i> par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.</p>
<p><b>Activation électrophile du groupe carbonyle</b></p> <p>Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales (APTS, appareillage de Dean-Stark), mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide.</p> <p>Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose : conditions opératoires, mécanisme limite de l'hémiacétalisation en milieu acide.</p>	<p>Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation.</p> <p>Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose. Interpréter la mutarotation du glucose par le caractère renversible de l'hémiacétalisation.</p>

## Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Protection-déprotection</b></p> <p>Protection-déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol ; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide.</p> <p>Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.</p>	<p>Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes. Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle. Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.</p>
<p><b>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique</b></p> <p>Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible. Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple. Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>