

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

Importance:

- réaction de Kolbe,
- acylation aspirine,
- phénoplastes,
- résine phénol-formol.

Existence d'autres phénols.

- Appliquer les règles de Holleman au cas du phénol.

Le rôle du groupement -OH dans la réactivité sera mis en évidence mais non justifié.

## V. ANILINE

Préparation

Basicité

Substitution ; protection de la fonction amine par acylation et régénération.

Importance:

- existence d'autres amines aromatiques;
- diazotation et ses applications :

- hydrolyse,
- Sandmeyer,
- copulation,
- désamination.

- Comparer la basicité de l'aniline avec celle de  $\text{NH}_3$  et des amines aliphatiques.
- Savoir appliquer les règles de Holleman à l'aniline et à son dérivé acylé.

On traitera la réduction par le Fer et par  $\text{H}_2/\text{CuCO}_3$  du nitrobenzène.

On fera un choix, intéressant du point de vue industriel, de ramine pour la diazotation et d'un phénol ou d'une autre amine aromatique pour la copulation.

## VI. COMPOSÉS AYANT UN INTÉRÊT BIOLOGIQUE

### VI.1. Acides $\alpha$ -aminés.

Formule générale.

Chiralité.

Propriétés physico-chimiques.

- Faire le classement des priorités des substituants d'un carbone asymétrique. En déduire la configuration absolue.
- Savoir représenter les molécules en perspective de Cram et en projection de Fischer.
- Connaître l'existence des différentes formes en fonction du pH.

A propos de chiralité, on introduira la nomenclature R-S.

On se limitera aux molécules à un carbone asymétrique.

Le classement devra se faire au maximum au deuxième rang.

Aucun calcul ne sera demandé à l'examen.

### VI.2. Le glycérol.

Importance biologique et industrielle.

Obtentions industrielles.

- Savoir que la plupart des corps gras sont des triesters du glycérol.
- Connaître les méthodes d'obtention industrielle du glycérol.

Insister sur saponification et corps gras.

Signaler les résines glycérophthaliques que l'on retrouvera au chapitre suivant.

## VII. POLYMÈRES

Réactions de polyaddition et de polycondensation.

- Connaître les monomères, leurs obtentions et le motif élémentaire du polymère dans les cas suivants:
  - polyéthylène,
  - PVC.

L'initiation de la polyaddition sera vue succinctement.

Il faut situer l'importance industrielle des polymères.

On pourra citer d'autres polymères.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

Étude des propriétés physico-chimiques en liaison avec la structure.

- polystyrène,
- polyamide (nylon 6-6),
- polyester (ex: Tergal, résine glycérophthalique)
- Connaître la signification des termes :
  - thermoplastique,
  - thermodurcissable,
  - élastomère,
  - réticulation.

## VIII. STRATÉGIE DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

A l'aide d'exemples bien choisis, on montrera l'intérêt de parvenir à des synthèses efficaces, la nécessité de recourir à des groupements protecteurs, l'importance des méthodes d'analyse et de purification.

- Savoir concevoir une suite de réactions conduisant à un produit donné.
- Choisir judicieusement les réactions et leur enchaînement.

Cette partie du programme a pour objectif essentiel d'utiliser les notions acquises durant les années de Première et Terminale.

Elle doit représenter le quart du volume horaire de chimie organique et sera répartie sur l'année entière.

Elle doit permettre de montrer la démarche suivie dans l'élaboration de produits d'intérêt industriel.

## TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

(5 heures hebdomadaires)

Arrêté du 9 mars 1993

(BO Hors série du 30 décembre 1993- Tome III - Brochure 3 bis)

L'horaire de travaux pratiques de laboratoire est réparti en deux parties égales entre analyse quantitative et analyse organique et synthèse.

Les techniques utiles du laboratoire ayant été acquises en classe de Première, les séances de T.P. ont pour but de développer les savoir-faire expérimentaux et l'autonomie des élèves dans les domaines de l'analyse quantitative et de la synthèse. En particulier, on sera attentif à la précision et à la fiabilité des résultats quantitatifs, au rendement et aux critères de pureté en synthèse.

Les Travaux Pratiques sont aussi un auxiliaire précieux à la compréhension du cours correspondant. C'est pourquoi il est souhaitable qu'un même enseignant assure cours et TP. La structure « type TP » favorise cet échange qui conduit, au travers d'une approche expérimentale, à une meilleure appropriation des contenus théoriques ou à un approfondissement technique ou documen-

taire. La mise à disposition d'ouvrages de référence ou recueils de données est souhaitable.

Il convient, dans toute la mesure du possible, de tenir compte des méthodes modernes d'acquisition et de traitement des données. En conséquence, on utilisera de façon significative l'ordinateur comme outil de laboratoire. Le matériel possédant son propre système informatique d'acquisition et de traitement des données est également recommandé.

Pour atteindre ces buts, il est nécessaire que les séances aient une durée de 3 heures ou 4 heures. Aussi peut-on imaginer que les 5 heures hebdomadaires correspondent en fait à 3 séances par quinzaine (une de 4 heures, deux de 3 heures). Le programme proposé est basé sur 48 séances annuelles.

## 1. ANALYSE QUANTITATIVE

PROGRAMME	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	------------------------------

### I. Matériel à utiliser :

- balances de précision,
- pHmètre, potentiomètre, électrodes de différents types,
- conductimètre,
- spectrophotomètre,
- matériel d'enregistrement,
- micro-ordinateur, matériel d'interfaçage, capteurs, logiciels, banques de données.

### II. Thèmes :

#### Dosages :

- acido-basiques: polyacides, polybases, mélanges, par pHmétrie, conductimétrie;
- d'oxydoféduction: méthanal et propanone par iodométrie; potentiométrie:  $MnO_4^-/Fe^{2+}$   
 $Cr^{6+}/Fe^{2+}$   
 $I_2/S_2O_3^{2-}$
- par précipitation: électroargentimétrie:  $Br^-$ ;  $Cl^-$ ;  $Cl^-$  et  $I^-$   
conductimétrie:  $Cl^-$ .
- par complexométrie: dureté de l'eau  
dosages de cations tels que:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  
 $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et de mélanges de cations.

#### Cinétique: étude de deux cinétiques.

Spectrophotométrie: détermination du  $pK_A$  d'un indicateur coloré, détermination d'une concentration ( $Mn^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ).

Résines échangeuses d'ions: séparation et dosage des constituants d'un mélange (ex.  $Fe^{3+}$  et  $Ni^{2+}$ ).

Electrogravimétrie:  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ .

Analyse d'un corps gras: indice d'iode  
indice d'acide et de saponification.

A l'occasion de l'étude de chaque thème, le professeur sera amené:

- à faire utiliser (ou réutiliser) plusieurs appareils. c'est à ce moment que l'on donnera les indications appropriées sur le matériel ou que l'on fera le lien avec ce qui est étudié en physique;

- à faire choisir et mettre en œuvre un protocole de dosage (choix du produit, de l'indicateur, de la prise d'essai, des dilutions éventuelles);

- à faire exprimer un résultat en fonction de la précision de la méthode, en s'assurant de la concordance;

- à déterminer la valeur d'une constante ( $K_A$ ,  $K_S$ ...) à partir de la courbe de dosage obtenue.

A côté des méthodes classiques d'analyse, on pourra utiliser l'outil informatique pour l'acquisition et le traitement des données.

## 2. ANALYSE ORGANIQUE ET SYNTHÈSES

### Les préoccupations de sécurité seront intégrées à toutes les pratiques expérimentales

PROGRAMME	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	------------------------------

I. Identification des principales fonctions d'une substance organique:

- par voie chimique
- par voie spectroscopique (IR, UV, aperçu sur la RMN).

Fonctions:

- alcool
- aldéhyde
- cétone
- amine
- acide carboxylique
- ester
- liaison éthylenique.

### II. Synthèses

4 ou 5 préparations monostades de chimie organique.

1 préparation minérale.

2 ou 3 synthèses multistades de chimie organique.

La caractérisation par voie chimique sera l'occasion de revoir et de mettre en application ce qui a été vu en cours.

Il conviendra, pour l'infrarouge, d'utiliser des spectres.

On analysera un ou deux spectres simples de RMN.

L'UV sera utilisé le cas échéant pour le contrôle de structure à l'aide de tables.

Ceci correspond à ce qui peut être fait en 3 ou 4 séances.

On choisira les étapes préparatoires dans la liste suivante: oxydation, réduction, déshydratation, obtention de dérivés halogénés, nitration, réaction de Friedel et Crafts, diazotation, synthèse magnésienne, condensation en milieu alcalin, acylation.

On choisira les préparations de façon à ce que toutes les techniques vues en Première soient utilisées:

- contrôle de pureté,
- distillation sous pression atmosphérique et sous pression réduite,
- extraction,
- entraînement à la vapeur,
- contrôle chromatographique et spectroscopique.

Les synthèses multistades occuperont environ la moitié des séances.