

Semaine 11

9 au 14 décembre

CHIMIE

Diagrammes E-pH (cours et exercices)

Chimie organique de BCPST1 (cf programme officiel en fin de programme)

pKa en chimie organique

pKa usuels et intérêt pour exalter l'électrophilie ou la nucléophilie.

Réactions d'élimination sur les halogénoalcanes (TD fait mardi)

- Rappels sur SN₁, SN₂, compétition.
- Elimination E₂ : mécanisme, régiosélectivité, stéréospécificité.
- Le mécanisme E₁ ne sera vu que pour les alcools.
- Compétition E/SN.

TP

- Mesure du pH et d'absorbance.
- Calorimétrie.
- Régression linéaire utilisant MC.
- Choix des électrodes pour faire de la potentiométrie.
- Principe de fonctionnement des électrodes de référence (ECS, AgCl/Ag).
- Synthèse des RMgX, montage expérimental, séchage de phase organique, réfractométrie (uniquement pour ceux qui auront fait le TP correspondant)

PHYSIQUE

Révisions de mécanique de BCPST1 (cours et exercices)

Energie potentielle – Travail (cours et exercices)

- TEC, TEM en référentiel galiléen.
- Travail élémentaire, travail, force conservative, énergie potentielle.
- Lien entre force et énergie potentielle dans le cas 1D en cartésiennes.
- Expressions des énergies potentielles de pesanteur, élastique, des forces newtoniennes.
- Cas des systèmes conservatifs : position d'équilibre, stabilités.
- Etats libres et liés.
- Analyse des diagrammes d'énergie potentielle.

Oscillations mécaniques libres (cours et exercices)

- Approximation harmonique
- Résolution de systèmes oscillants régis par une équation différentielle linéaire du second ordre à coefficients constants.
- Régimes apériodiques, critique, pseudo-périodiques.

Oscillations mécaniques forcées (cours et exercices)

- Rappels sur le RSF.
- Résolution utilisant les complexes.
- Choix de paramètres pour avoir un comportement répondant à un cahier des charges donnés.

POINTS D'ATTENTION SUR LES NOUVEAUX PROGRAMMES

- Attention, en mécanique pas d'opérateur gradient ni de coordonnées autres que les coordonnées cartésiennes.
- Attention les résolutions d'équations différentielles du second ordre avec un terme d'amortissement n'ont pas encore été vues (seul l'oscillateur harmonique a été vu en BCPST1).
- Pour les approches énergétiques, toujours pas de coordonnées cylindriques et sphériques.
- Connaître la forme canonique des équations du second ordre.
- Savoir transformer une équation différentielle du second ordre en 2 équations différentielle du premier ordre pour une résolution numérique.
- Savoir résoudre une équation différentielle en utilisant les complexes pour avoir accès au RSF.

TD

Mardi 10 décembre 14h-15h puis 15h-16h

Correction des exercices 3 puis 2 de Méca3.

Vendredi 13 décembre 10h30-12h30

Correction des exercices 1, 2 et 3 d'Orga1

COMPOSITIONS

Compositions du samedi 14 décembre

Chimie

- Toutes les solutions aqueuses jusqu'à diagramme E-pH
- Orga de BCPST1 plus le chapitre sur les pK_A

Physique

Toute la mécanique : BCPST1 et BCPST2.

Chimie organique BCPST1**C.1.3 Constitution et caractérisation spectroscopique d'entités chimiques organiques et intervenant dans la chimie du vivant**

En lien avec le programme de sciences de la vie et de la Terre, des familles fonctionnelles en chimie organique et des familles d'entités chimiques intervenant dans la chimie du vivant sont présentées. La structure d'entités organiques est validée par l'exploitation de spectres IR et RMN ^1H sans qu'aucun développement théorique sur ces techniques spectroscopiques ne soit abordé. Le modèle de Lewis permet d'introduire les notions d'isomérisation de configuration et de conformation. Les ordres de grandeur des énergies de liaison et de la barrière conformationnelle permettent de sensibiliser à la solidité et à la flexibilité des édifices polyatomiques. À ce stade, il n'y a pas d'attendus en termes de nomenclature IUPAC, cette dernière étant étudiée progressivement lors de l'étude des transformations chimiques organiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Familles d'entités chimiques organiques Familles fonctionnelles en chimie organique : amine, amide, cétone, aldéhyde, alcool, thiol, ester, acide carboxylique, hémiacétal et acétal, anhydride phosphorique. Familles d'entités chimiques intervenant dans la chimie du vivant : <ul style="list-style-type: none"> o sucres (ou oses) et autres glucides; o acides gras, triglycérides, phosphoglycérides et autres lipides; o acides aminés, peptides et protéines; o nucléosides, nucléotides, acides nucléiques. 	Reconnaître et nommer les familles fonctionnelles présentes dans la représentation d'une entité chimique. Reconnaître et nommer la famille à laquelle appartient une entité chimique intervenant dans la chimie du vivant.
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance.	Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton Exploitation de spectres RMN ^1H . Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$.	Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.
Isomérisation en chimie organique Isomérisation de constitution : isomérisation de chaîne, isomérisation de famille fonctionnelle. Représentation de Newman. Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle. Chiralité. Stéréoisomérisation de configuration : descripteurs stéréochimiques <i>R</i> , <i>S</i> , <i>Z</i> , <i>E</i> , énantiomérisation, diastéréoisomérisation.	Déterminer la relation d'isomérisation entre deux isomères de constitution. Comparer la stabilité de plusieurs conformations. Déterminer si une entité est chirale. Attribuer un descripteur stéréochimique à un centre stéréogène. Déterminer la relation d'isomérisation entre deux stéréoisomères. Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques. Interpréter l'importance de la structure spatiale par des exemples pris dans le domaine du vivant.

C.5 Transformations de la matière en chimie organique

Afin de faciliter cette introduction à la chimie organique et dans le but de préparer les étudiants à proposer des stratégies de synthèse simples, les mécanismes retenus en première année ne font pas intervenir d'étapes d'activation de groupes caractéristiques.

L'étude des caractéristiques stéréochimiques des réactions peut être abordée dans un second temps pour privilégier une spiralisation et une progressivité des acquisitions.

L'utilisation d'une banque de réactions permet d'enrichir les activités proposées et d'utiliser des transformations dont la connaissance n'est pas attendue des étudiants pour l'élaboration de stratégies de synthèse multi-étapes.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- interpréter les transformations chimiques étudiées dans une synthèse à partir de la réactivité des espèces chimiques organiques mises en jeu, réactivité déduite de la structure et des propriétés des entités chimiques qui les composent;
- pratiquer un raisonnement qualitatif argumenté pour expliquer le choix d'un mécanisme réactionnel en synthèse organique;
- acquérir des connaissances et compétences autour des interconversions entre groupes caractéristiques et des modifications de chaînes carbonées;
- analyser des problèmes de complexité croissante;
- identifier, dans une situation complexe, la partie utile au raisonnement;
- proposer une stratégie d'adaptation ou de contournement pour résoudre un problème.

C.5.1 Transformations : du macroscopique au microscopique

L'objectif de cette partie est de familiariser les étudiants avec les raisonnements de la synthèse organique. Des exemples de synthèses totales ou de biosynthèses d'espèces chimiques dans le domaine du vivant pourront servir de support pour identifier des modifications de groupes caractéristiques et/ou de chaîne carbonée. Les techniques de spectroscopie, développées au premier semestre, permettent d'introduire les notions de chimiosélectivité et régiosélectivité. La partie « constitution de la matière » est réinvestie pour établir les propriétés nucléophiles et électrophiles des entités chimiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Du macroscopique... Modification de groupes caractéristiques. Modification de la chaîne carbonée (allongement ou coupure).	Identifier le rôle (modification de la chaîne carbonée et/ou de groupes caractéristiques) d'une étape d'une synthèse organique multi-étapes.
Types de réactions en chimie organique : addition, substitution, élimination, oxydation, réduction. Utilisation d'une banque de réactions.	Identifier la nature d'une réaction en chimie organique. Utiliser une banque de réactions pour proposer une synthèse multi-étapes d'une espèce chimique organique.
Chimiosélectivité, régiosélectivité.	Identifier, à l'aide d'une banque de réactions ou de données fournies, une situation de régiosélectivité ou de chimiosélectivité. Proposer une méthode spectroscopique (UV-visible, infrarouge ou RMN ¹ H) pour suivre l'évolution d'une transformation chimique ou mettre en évidence une éventuelle sélectivité.
... au microscopique Nucléophile, électrophile. Espèces chimiques classiquement utilisées comme électrophiles : halogénoalcane, aldéhydes, cétones, esters, carbocations. Espèces chimiques classiquement utilisées comme nucléophiles : organomagnésiens mixtes, amines, eau, ions hydroxyde, cyanure, hydruure, alcoolate, carbanions.	Prévoir les sites potentiellement électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique à partir de son schéma de Lewis et éventuellement l'écriture de formules mésomères.
Symbolisme de la flèche courbe.	Compléter un mécanisme réactionnel fourni avec des flèches courbes. Identifier le rôle de nucléophile ou d'électrophile joué par une entité chimique dans un acte élémentaire.

C.5.2 Exemples de réactions usuelles en synthèse organique

L'approche mécanistique est ici privilégiée à l'approche fonctionnelle pour favoriser le raisonnement et la transférabilité dans des situations analogues et pour commencer à engager la réflexion sur les stratégies de synthèse. Les seules transformations et les seuls mécanismes réactionnels exigibles sont indiqués dans la colonne de gauche. Pour ces transformations, il est attendu des étudiants qu'ils soient en mesure de proposer la structure du(des) produit(s) attendu(s) à partir de réactifs fournis, et inversement, de proposer des réactifs permettant d'obtenir un produit fourni, et qu'ils en écrivent le mécanisme réactionnel en autonomie. L'utilisation d'une banque de réactions permet d'enrichir les activités proposées en procédant

par analogie de propriétés et d'utiliser des activations de groupes caractéristiques, sans justifier théoriquement l'augmentation de la réactivité constatée.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Addition électrophile sur une double liaison C=C Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrohalogénéation par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité. Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques.</p>	<p>Expliciter la réactivité des dérivés éthyléniques. Tracer le profil énergétique de l'hydrohalogénéation pour identifier l'étape cinétiquement déterminante et proposer une loi de vitesse. Comparer la stabilité de deux carbocations. Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'addition électrophile sur un dérivé éthylénique.</p>
<p>Substitution nucléophile aliphatique Mécanismes limites S_N1 et S_N2. Lois de vitesses associées. Application à la conversion d'halogénoalcane.</p>	<p>Justifier des différences de réactivité en termes de polarisabilité. Justifier le choix d'un mécanisme limite, S_N1 ou S_N2, par des arguments structuraux ou à partir d'informations cinétiques. Utiliser une banque de réactions pour proposer une modification de groupe partant dans le but d'en améliorer l'aptitude nucléofuge.</p>
<p>Addition nucléophile Organomagnésiens mixtes : préparation à partir des halogénoalcane, inversion de polarité par insertion d'un atome de magnésium, intérêt d'un carbone nucléophile pour l'allongement de la chaîne carbonée. Allongement de chaîne carbonée : action des ions cyanures sur les espèces carbonylées, d'organomagnésien mixte sur les aldéhydes, les cétones et le dioxyde de carbone, mécanismes simplifiés. Modification de groupes caractéristiques : action d'hydrure sur les espèces carbonylées, mécanisme simplifié faisant intervenir un ion hydrure.</p>	<p>Relier le caractère nucléophile d'un organomagnésien mixte à sa structure. Justifier le choix d'un solvant d'une synthèse d'organomagnésien mixte. Proposer une méthode pour allonger une chaîne carbonée.</p>
<p>Addition nucléophile suivie d'élimination Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle. Formation d'ester et d'amide à partir de chlorure d'acyle, mécanismes. Hydrolyse basique d'ester, mécanisme. Addition d'organomagnésien mixte et d'hydrure sur un ester, mécanismes simplifiés.</p>	<p>Modéliser la transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle. Utiliser un diagramme de prédominance pour justifier l'obtention d'un ion carboxylate par hydrolyse basique. Valider la chimiosélectivité d'une transformation à partir de données expérimentales ou spectroscopiques.</p>
	<p>Mettre en œuvre la synthèse, la purification et la caractérisation d'une espèce organique.</p>

C.5.3 Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions

L'objectif de cette partie est de réinvestir les notions de stéréochimie abordées au premier semestre en introduisant une réflexion sur les aspects tridimensionnels des transformations organiques. Cette réflexion sera limitée aux réactions précédemment étudiées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Activité optique. Loi de Biot, mélange racémique. Stéréosélectivité, stéréospécificité. Caractéristiques stéréochimiques des réactions d'addition et de substitution.</p>	<p>Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique à partir de mesures d'activité optique. Justifier la cohérence d'un mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique, avec des données stéréochimiques obtenues à l'échelle macroscopique. Représenter les stéréoisomères attendus lors d'une transformation.</p>

Orga BCPST2

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réaction acide-base en chimie organique Échelle de pK_a généralisée. Exemples d'acides et de bases utilisés en chimie organique. Ordre de grandeur des pK_a des couples acido-basiques : acide carboxylique / carboxylate, alkyloxonium / alcool, alcool / alcoolate, phénol / phénolate, ammonium / amine, amine / amidure, carbonyle / énolate.</p>	<p>Choisir une base adaptée à la déprotonation quantitative d'une espèce chimique organique.</p>

M.3 Approche énergétique du mouvement d'un point matériel

Cette partie vise à construire une démarche alternative et complémentaire de celle vue en première année pour l'étude d'une situation relevant de la mécanique – et plus généralement de la physique – fondée sur la conservation de l'énergie mécanique. Cette approche est l'occasion d'illustrer la capacité prédictive des analyses graphiques et numériques, par exemple pour décrire un comportement à partir d'une représentation graphique de l'énergie potentielle dans le cas d'un mouvement conservatif.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Puissance, travail et énergie cinétique Puissance et travail d'une force. Théorème de l'énergie cinétique dans un référentiel galiléen, dans le cas d'un système modélisé par un point matériel.</p>	<p>Reconnaître le caractère moteur ou résistant d'une force. Exploiter le théorème de l'énergie cinétique.</p>
<p>Champ de force conservative et énergie potentielle Énergie potentielle. Lien entre un champ de force conservative et l'énergie potentielle dans un cas unidimensionnel.</p>	<p>Exploiter la relation entre la force et la dérivée spatiale de l'énergie potentielle dans un cas unidimensionnel. Citer les expressions de l'énergie potentielle de pesanteur dans le cas d'un champ de pesanteur uniforme et de l'énergie potentielle élastique. Associer le sens de la force au sens de variation de l'énergie potentielle.</p>
<p>Énergie mécanique Énergie mécanique. Théorème de l'énergie mécanique. Mouvement conservatif.</p>	<p>Exploiter la conservation de l'énergie mécanique pour analyser un mouvement.</p>
<p>Mouvement conservatif à un degré de liberté. Application à la liaison chimique. Cas d'un système soumis à un champ de force uniforme.</p>	<p>Identifier, sur un graphe d'énergie potentielle, une barrière et un puits d'énergie potentielle. Dédire, d'un graphe d'énergie potentielle, le comportement qualitatif du système : trajectoire bornée ou non, positions accessibles, positions de vitesse nulle.</p>
<p>Positions d'équilibre. Stabilité.</p>	<p>Dédire, d'un graphe d'énergie potentielle, l'existence de positions d'équilibre. Analyser qualitativement la nature stable ou instable de ces positions.</p>

M.4 Oscillateurs mécaniques

Cette partie est consacrée à l'étude des oscillateurs mécaniques, dans divers régimes d'évolution. On insiste sur la généralité des modèles étudiés afin de les transposer *in fine* dans d'autres contextes physiques que la mécanique. L'ouverture proposée à l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel permet d'illustrer le passage d'un spectre énergétique continu, dans le régime classique, à un spectre énergétique discret dans le régime quantique. Le spectre d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel est admis sans démonstration et permet d'interpréter les niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Oscillateurs libres Modèle de l'oscillateur mécanique harmonique. Mouvements de faible amplitude au voisinage d'une position d'équilibre stable. Approximation locale par un puits d'énergie potentielle harmonique.</p>	<p>Établir et exploiter une intégrale première du mouvement. Procéder à un bilan énergétique. Établir l'équation différentielle linéarisée du mouvement au voisinage d'une position d'équilibre. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, mettre en évidence le non isochronisme des oscillations d'un oscillateur anharmonique.</p>

<p>Oscillateur mécanique amorti par frottement visqueux.</p>	<p>Analyser qualitativement l'évolution temporelle transitoire d'un oscillateur mécanique amorti en fonction de ses paramètres caractéristiques. Écrire sous forme canonique l'équation différentielle du mouvement afin d'identifier la pulsation propre et le facteur de qualité. Discuter qualitativement la nature du mouvement. Résoudre l'équation différentielle du mouvement. Déterminer un ordre de grandeur de la durée du régime transitoire. Mesurer la pulsation propre et le facteur de qualité d'un oscillateur mécanique.</p>
<p>Oscillateurs forcés Oscillateur mécanique soumis à une excitation sinusoïdale. Résonance, bande passante.</p> <hr/> <p>Exemples de réponse en régime sinusoïdal forcé d'un dispositif mécanique du type amortisseur, sismomètre ou accéléromètre.</p>	<p>Résoudre analytiquement l'équation différentielle du mouvement d'un oscillateur harmonique en régime sinusoïdal forcé et mettre en évidence les insuffisances du modèle. Mettre en évidence les effets du terme d'amortissement sur la réponse d'un oscillateur à partir de résultats expérimentaux ou simulés. Estimer, à partir de résultats expérimentaux ou simulés, la valeur de la pulsation de résonance et l'intervalle de pulsations ou de fréquences correspondant à la bande passante. Relier qualitativement l'acuité de la résonance au facteur de qualité. Identifier un phénomène de résonance (oscillateurs mécanique, électrique, acoustique, etc.) et donner les caractéristiques de la résonance (fréquence de résonance, pulsations de coupure ou bande passante).</p> <hr/> <p>Analyser, à partir de résultats expérimentaux ou simulés, la réponse en régime sinusoïdal forcé du dispositif mécanique en fonction de la fréquence d'excitation. Discuter des choix des paramètres du dispositif en fonction du cahier des charges.</p>