

# Semaine de colle 15

## 20 au 25 janvier

### CHIMIE

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

*pKa en chimie organique*

*Réactions d'élimination sur les halogénoalcane (cours et exercices)*

*Conformations du cyclohexane et du cyclohexane substitué (cours et exercices)*

*Réactions des alcools mettant en jeu des activations (cours et exercices)*

*Réactions activées sur les dérivés d'acide (cours et exercices)*

*Réactions activées sur les dérivés carbonylés*

- Acétalisation et hydrolyse des acétals
- Intérêt en protection
- Cyclisation des hexoses
- Equilibre céto-énolique
- Acidité du H en  $\alpha$ , choix de la base
- Alkylation en  $\alpha$
- Aldolisation-Cétolisation/crotonisation
- Claisen

La décarboxylation thermique n'est plus au programme.

La synthèse malonique n'est plus au programme.

Des banques de réaction peuvent être utilisées.

**TOUTE REACTION DU COURS DE CHIMIE ORGANIQUE NON SUE ENTRAINERA LE RECOPIAGE DU MECANISME 5 FOIS A RENDRE A M. CHAMPION AU COURS SUIVANT.**

### PHYSIQUE

*Conduction thermique (cours et exercices)*

- Différents modes de transferts thermiques : caractéristiques et lois de Wien et loi de Stefan-Boltzman
- Loi intégrée de Fourier. Connaître l'expression des flux adaptées à la géométrie du problème : axiale, radiale cylindrique et radiale sphérique.
- Caractéristique de la conductivité thermique, diffusivité thermique.
- Temps caractéristique pour atteindre le régime stationnaire par analyse dimensionnelle.
- Définition de la résistance thermique et lois d'association.

- Etude en symétrie axiale/cylindrique/sphérique avec ou sans créations/pertes thermiques
- Loi de Newton.
- Bilans avec ou sans création.
- Régime quasi-stationnaire.

#### POINTS D'ATTENTION SUR LES NOUVEAUX PROGRAMMES

- Attention, les lois de Fick et de Fourier locales ne sont pas au programme au même titre que l'opérateur gradient. Les expressions des flux devraient normalement être données même s'il serait bien que les élèves les connaissent au cas où en précisant l'algébrisation choisie pour effectuer les bilans sans faute de signe. Les expressions des surfaces (disque, cylindre, sphère) et volume usuels (cylindre, sphère) doivent bien sûr être connues des élèves.
- Le régime quasi-stationnaire est vraiment mis en avant dans le nouveau programme.
- Par contre l'étude en régime transitoire (équation de la chaleur) est vraiment hors-programme.

#### ORGANISATION DE LA SEMAINE

##### **Lundi 20 janvier 25**

Fin des exercices de conduction thermique.

Puis cours de mécanique des fluides.

##### **Mardi 21 janvier**

**9h15- 10H15 puis 14h-15h ou 15h-16h**

Cours de chimie organique.

##### **Jeudi 23 janvier**

TP

DDT : à vos costumes même vous M. Henry !!!

##### **Samedi 25 janvier**

Correction des exercices 1, 2, 3, 7, 8 et 13 d'Orga 4

## Orga BCPST2

**C.8 Transformations de la matière en chimie organique**

Cette partie s'inscrit dans la continuité de la partie correspondante du programme de physique-chimie de BCPST1 et poursuit les objectifs suivants :

- s'approprier les stratégies de synthèse organique en complétant l'étude des méthodes de conversion de groupes caractéristiques et de création de liaison carbone-carbone;
- consolider et compléter les connaissances des mécanismes fondamentaux, notamment en présence d'étapes d'activation.

L'approche retenue privilégie donc l'aspect mécanistique et la stratégie de synthèse à l'approche fonctionnelle, mais l'enseignant dispose de sa liberté pédagogique pour construire la progression de son choix. Le cours et les activités s'appuient le plus souvent possible sur des exemples issus de la chimie du vivant, de la chimie fine et de la chimie industrielle, et permettent une sensibilisation aux principes d'une chimie respectueuse de l'environnement.

À travers les capacités et contenus exigibles, sont développées des compétences générales qui pourront par la suite être réinvesties, consolidées et valorisées, 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 choisir un mécanisme réactionnel en synthèse organique;
- 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.8.1 Notions et capacités transversales développées lors de l'étude des transformations en chimie organique**

Dans le prolongement des compétences générales présentées ci-dessus, l'étude des transformations en chimie organique s'appuie sur les notions et capacités transversales suivantes, qui pourront être introduites progressivement en fonction des choix pédagogiques opérés.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Réaction acide-base en chimie organique</b> Échelle de <math>pK_a</math> généralisée. Exemples d'acides et de bases utilisés en chimie organique. Ordre de grandeur des <math>pK_a</math> 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>
<p><b>Utilisation d'une banque de réactions</b></p>	<p>Utiliser une banque de réactions fournie pour compléter une séquence réactionnelle, proposer des conditions expérimentales ou déterminer la structure d'espèces chimiques organiques.</p>
	<p><b>Mettre en œuvre la synthèse, l'isolement, la purification et la caractérisation d'une espèce chimique organique.</b></p>

### C.8.2 Activation de la réactivité

L'étude amorcée en première année est enrichie de mécanismes réactionnels faisant apparaître des étapes d'activation de groupe caractéristique. L'initiation à la stéréochimie dynamique est par ailleurs prolongée.

Les seules transformations et les seuls mécanismes 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, proposer des réactifs permettant d'obtenir un produit fourni, et qu'ils en écrivent le mécanisme réactionnel en autonomie.

#### Activation de l'aptitude nucléofuge

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Substitution nucléophile aliphatique</b> Formation et réactivité d'esters sulfoniques : — conversion d'un alcool en ester sulfonique; — formation de composés par substitution nucléophile sur un ester sulfonique; mécanismes limites.  Conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène; mécanismes limites.	Comparer les réactivités des liaisons carbone-oxygène dans le cas des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxoniums.  Commenter, dans une synthèse multi-étapes, le choix de l'activation d'un alcool par protonation ou par passage par un ester sulfonique.
<b><math>\beta</math>-élimination</b> Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : mécanisme limite E1. Réactions de $\beta$ -élimination sur les halogénoalcanes et sur les esters sulfoniques en série acyclique : mécanisme limite E2. Compétition substitution-élimination.	Prévoir ou interpréter la régiosélectivité et la stéréosélectivité d'une $\beta$ -élimination en milieu acide sur un alcool. Prévoir ou interpréter la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une $\beta$ -élimination sur un halogénoalcane ou sur un ester sulfonique. Interpréter la formation de plusieurs produits par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

#### Activation du caractère électrophile

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Addition nucléophile</b> Activation électrophile du groupe carbonyle. Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales, mécanisme. Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose; glucopyranoses, anomérie, conformations; mutarotation du glucose.	Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un acétal.  Représenter le cyclohexane, un cyclohexane monosubstitué et un glucopyranose dans leur conformation la plus stable. Interpréter la mutarotation du glucose par le caractère réversible de l'hémiacétalisation.
<b>Addition nucléophile suivie d'élimination</b> Synthèse des esters par activation du groupe carboxyle <i>in situ</i> par protonation, mécanisme. Hydratation-hydrolyse acide des nitriles et hydrolyse acide des esters et des amides; mécanismes.	Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un ester ou l'hydrolyse acide d'un ester, d'un amide ou d'un nitrile.

#### Activation du caractère nucléophile

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Substitution nucléophile aliphatique</b> Activation nucléophile des alcools et phénols : formation d'alcoolates par réaction acido-basique. Synthèse d'éther-oxydes par la méthode de Williamson; mécanisme.	Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de plusieurs produits à partir de résultats expérimentaux fournis.

<p>Formation d'ions énolate : acidité de l'atome d'hydrogène en position <math>\alpha</math> d'un groupe carbonyle. Équilibre céto-énolique.</p> <p>Généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position <math>\alpha</math> d'un groupe <math>\pi</math>-accepteur.</p> <p>C-alkylation en position <math>\alpha</math> d'un groupe carbonyle de céto-ène : mécanisme limite <math>S_N2</math>.</p>	<p>Justifier l'acidité d'un composé énolisable.</p> <p>Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto.</p> <p>Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énolisables.</p>
<p><b>Addition nucléophile suivie ou non d'élimination</b></p> <p>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique.</p> <p>Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme.</p> <p>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme limite <math>E1_{CB}</math> ; régiosélectivité.</p> <p>Réaction de Claisen. Mécanisme.</p>	<p>Choisir, dans le cadre d'une stratégie de synthèse, les meilleures conditions de préparation d'un aldol ou d'un céto-ène issu d'une aldolisation croisée.</p> <p>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.</p> <p>Choisir une base adaptée à la déprotonation en position <math>\alpha</math> d'une fonction ester lors d'une réaction de Claisen.</p>

### C.8.3 Initiation à la stratégie de synthèse

Cette partie permet d'amener les étudiants à pouvoir proposer une stratégie de synthèse à travers l'analyse de la réactivité des espèces chimiques et à interpréter la nature et l'ordre des étapes mises en œuvre dans le cas d'une synthèse multi-étapes. L'élaboration d'une courte synthèse multi-étapes par les étudiants peut se faire en autonomie à l'aide d'une banque de réactions fournie, à l'aide des réactions exigibles qui figurent au programme des deux années de BCPST ou à partir de raisonnements procédant par analogies de structure et de réactivité. Les étudiants sont amenés à questionner l'impact environnemental de certaines voies de synthèse totale au laboratoire (choix des réactifs, solvants, durée de chauffage).

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Protection-déprotection</b></p> <p>Protection-déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol par acétalisation ; conditions expérimentales.</p> <p>Protection-déprotection du groupe hydroxyle : synthèse et hydrolyse d'esters, synthèse d'éther-oxydes.</p> <p>Protection-déprotection du groupe amino : synthèse et hydrolyse d'amides.</p>	<p>Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes, une banque de réaction étant fournie le cas échéant.</p> <p>Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe carboxyle, d'un groupe amino, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.</p>
<p><b>Synthèse multi-étapes</b></p> <p>Modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées.</p> <p>Rendement, optimisation, prise en compte de l'impact environnemental.</p>	<p>Analyser une synthèse multi-étapes fournie en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, activation, protection de groupes caractéristiques, rendement, sélectivité.</p> <p>Proposer ou justifier, éventuellement en s'appuyant sur une banque de réactions fournie, une méthode de modifications de groupes caractéristiques et de chaînes carbonées adaptée à une synthèse multi-étapes.</p> <p>Concevoir une stratégie de synthèse simple en tenant compte des impacts environnementaux.</p>

## Conduction thermique

### T.2 Conduction thermique

Cette partie est consacrée à la présentation de la conduction thermique et vient compléter l'introduction aux transferts thermiques réalisée en première année. Fondée sur une approche analogue à celle qui prévaut en première année pour l'étude du transport de matière diffusif, l'étude de la conduction thermique se fait sans formalisme vectoriel : le vecteur densité de courant d'énergie est explicitement hors programme. La loi phénoménologique de Fourier est énoncée sous forme intégrale : l'expression du flux thermique est donnée en fonction de la dérivée de la température par rapport à une seule coordonnée spatiale et d'une surface adaptée à la géométrie considérée. Les étudiants disposent ainsi des outils nécessaires à l'établissement des expressions des résistances thermiques, admises en première année. Le professeur souligne le rôle fondamental de l'agitation thermique dans le processus de conduction thermique. Afin d'éviter toute dérive calculatoire, toute situation où le champ de température dépend du temps est exclue, à l'exception du régime quasi-stationnaire. Les régimes variables dans le temps sont seulement approchés de façon qualitative grâce à la loi d'échelle, introduite à par-

tir d'une analyse dimensionnelle, donnant le temps caractéristique de conduction thermique en fonction de l'extension spatiale et du coefficient de diffusivité thermique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Modèle phénoménologique de la conduction thermique</b>            Loi phénoménologique de Fourier donnant le flux thermique en fonction de la dérivée de la température par rapport à une seule coordonnée spatiale, à travers une surface plane, cylindrique ou sphérique, adaptée à la géométrie considérée.            Conductivité thermique.</p>	<p>Discuter des dépendances du flux thermique à travers une paroi en fonction de ses paramètres géométriques (épaisseur et surface de la paroi) et physiques (conductivité thermique du milieu).</p> <p>Citer l'ordre de grandeur de la conductivité thermique de l'air, de l'eau et d'un métal, à température et pression ambiantes.</p>
<p>Coefficient de diffusivité thermique.</p> <p>Loi d'échelle liant les échelles caractéristiques spatiales et temporelles et le coefficient de diffusivité thermique.</p>	<p>Exploiter la relation fournie exprimant le coefficient de diffusivité thermique en fonction de la conductivité thermique, de la masse volumique et de la capacité thermique massique.</p> <p>Exploiter la loi d'échelle liant les échelles caractéristiques spatiales et temporelles et le coefficient de diffusivité thermique.</p>
<p>Bilan d'énergie en régime stationnaire ou quasi-stationnaire.</p>	<p>Établir un bilan d'énergie, éventuellement en présence de sources internes.</p> <p>Exploiter la conservation du flux thermique en régime stationnaire et en l'absence de sources internes.</p>