

Programme de colle pour la semaine n°2 (29 septembre au 3 octobre)

Chimie :

Activation de l'aptitude nucléofuge

Notions et contenus	Capacités exigibles
Substitution nucléophile aliphatique 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.
β-élimination Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : mécanisme limite E1. Réactions de β-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 β-élimination en milieu acide sur un alcool. Prévoir ou interpréter la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β-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
Addition nucléophile 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 renversable de l'hémiacétalisation.
Addition nucléophile suivie d'élimination 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.

Chapitre 1 : Activation de l'aptitude nucléofuge

I. Pourquoi activer l'aptitude nucléofuge d'un groupement ?

II. Substitution nucléophile aliphatique

III. β-élimination : passage aux dérivés éthyléniques

IV. Compétition substitution / élimination

Chapitre 2 : Activation du caractère électrophile - cas des groupes carbonyle et carboxyle

I. Activation du groupe carbonyle – Additions nucléophiles (A_N)

1. Activation électrophile du groupe carbonyle
2. Acétalisation des aldéhydes et des cétones
3. Hémi-acétalisation acido-catalysée du glucose

II. Activation du groupe carboxyle – Additions nucléophiles (A_N) suivie d'une élimination (E)

1. Activation électrophile du groupe carboxyle
2. Application à la synthèse des esters : estérification de Fisher

III. Généralisation à l'activation électrophile d'autres groupes -- Additions nucléophiles (A_N) suivie d'une élimination (E)

1. Hydratation acide des nitriles
2. Hydrolyse acide des amides
3. Hydrolyse acide des esters

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE :

- Géométrie, polarité des molécules
- Spectroscopies UV, IR, RMN
- Isomérisation
- Sélectivités en chimie organique
- AE sur C=C
- SN1, SN2
- AN (RMgX, ions hydrures)
- AN + E (via les chlorures d'acyles -> ester / RMgX sur un ester / saponification)

TP :

- Schéma du montage à reflux – utilité
- Schéma du montage de la synthèse d'un organomagnésien – précautions à prendre
- Isolement, purification et caractéristique d'un solide

Question de cours possibles :

Q1C. Montage à reflux : schéma – intérêt

Q2C. Synthèse d'un organomagnésien : précautions à prendre + justification

Q3C. Isolement, purification et caractéristique d'un solide

Q4C. Conversion d'un alcool en halogénoalcane (exemple du 2-méthylbutan-2-ol) : conditions opératoires, mécanisme, caractéristiques

Q5C. Déshydratation acido-catalysée d'un alcool (exemple du 1-phénylpropan-2-ol) : conditions opératoires, mécanisme, caractéristiques

Q6C. β -élimination en milieu basique (exemple du (2R,3S)-2-bromo-3-méthylpentane) : conditions opératoires, mécanisme, caractéristiques

Q7C : Acétalisation (exemple de l'action de l'éthane-1,2-diol sur la propanone) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q8C : Estérification de Fisher (exemple de l'action du propan-1-ol sur l'acide éthanoïque) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q9C : Hydratation acide des nitriles (exemple du propanenitrile) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Q10C : Hydrolyse acide des amides (exemple de la propanamide) : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Physique :

Chapitre 2 : Second principe de la thermodynamique

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonction d'état entropie; entropie massique et entropie molaire.	Interpréter qualitativement une augmentation de l'entropie d'un système isolé comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.
Entropie d'un gaz parfait, d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Exploiter l'expression fournie de la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.
Second principe de la thermodynamique pour un système fermé. Entropie échangée, entropie créée, bilan d'entropie.	Formuler un bilan d'entropie sous forme infinitésimale ou intégrale. Associer la création d'entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation.

I. Entropie S d'un système – entropie d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible

II. Second principe de la thermodynamique – Enoncé – Application au cas d'un système isolé – Inégalité de Clausius

REVISIONS DE 1^{ERE} ANNEE :

- 1^{er} principe de la thermodynamique (dont enthalpie, calorimétrie)
- Machines thermiques

Questions de cours possibles :

Q1P : Enoncé du second principe

Application à un système isolé : évolution de l'entropie

Démonstration de l'inégalité de Clausius

Q2P :

Enoncé : On met en contact deux blocs de fer de même masse $m = 2,00 \text{ kg}$, l'un étant à la température initiale de $\theta_1 = 0,0^\circ\text{C}$, et l'autre à $\theta_2 = 100,0^\circ\text{C}$. On prend comme hypothèse que l'ensemble est parfaitement calorifugé. On donne la capacité thermique massique du fer $c = 449 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1. Déterminer la température finale commune des deux blocs.
2. Déterminer la variation d'entropie du système constitué des deux blocs. En déduire l'entropie créée pour l'ensemble des deux blocs. On donne la variation d'entropie pour une phase condensée indilatable et incompressible m et de capacité thermique massique c : $\Delta S = m \times c \times \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right)$, où T_I et T_F sont respectivement les températures initiale et finale du système.