



DS 5 – 16 janvier 2015

Chimie organique (PC et PCSI)

En complément des programmes de DS précédents, quelques points qui joueront un caractère plus central au DS 4.

Spectroscopies IR et RMN ¹H

Composés carbonylés :

- Ecrire le mécanisme de l'acétalisation des carbonylés dans le sens de la formation de l'acétal et celui de l'hydrolyse.
- Proposer des conditions expérimentales pour améliorer le rendement de cette réaction.
- Justifier l'utilisation d'un acétal en tant que groupe protecteur.

Oxydo-réduction en chimie organique :

- Identifier une oxydation ou une réduction de groupes caractéristiques dans une synthèse.
- Associer une demi-équation électronique à un couple oxydant/réducteur.
- Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe.
- Identifier le produit (et sa stéréochimie éventuelle) obtenu par oxydation d'un dérivé éthylénique par :
 - Le tétraoxyde d'osmium
 - Le réactif de Lemieux-Johnson
 - Un acide peroxy-carboxylique
 - Une séquence époxydation/ouverture par hydrolyse en milieu basique
 - Une séquence hydroboration/hydrolyse en milieu basique
 - Une hydratation
- Identifier le produit de la réduction :
 - D'un carbonylé par le tétrahydruoborate de sodium NaBH₄
 - D'un ester et/ou d'un carbonylé par le tétrahydruroaluminat de lithium LiAlH₄
 - D'un dérivé d'acide par un hydruure complexe (expl : DIBAL-H dans le cours) à partir de données.
- Ecrire le mécanisme schématique de la réduction des esters.
- Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture nucléophile d'un époxyde.
- Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde ou un alcool primaire, et proposer si nécessaire une protection temporaire de fonction.

Additions nucléophiles suivies d'élimination :

- Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle.
- Proposer et/ou analyser différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle.
- Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.
- Justifier le choix des conditions opératoires retenues pour la synthèse des amides.
- Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant la protection d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe amino.
- Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide.
- Ecrire les mécanismes réactionnels limites des réactions suivantes :
 - Estérification à partir d'un acide carboxylique
 - Formation d'un ester ou d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle
 - Formation d'un ester ou d'un amide à partir d'un anhydride d'acide
 - Hydrolyse acide d'un ester ou d'un amide
 - Hydrolyse basique d'un ester ou d'un amide

Réaction de Diels-Alder :

- Enoncer les caractéristiques de la réaction de Diels-Alder (et les illustrer par des exemples) : règle d'Alder, stéréospécificité, stéréosélectivité endo/exo.
- Trouver les produits ou réactifs d'une réaction de Diels-Alder ou d'une rétro Diels-Alder.
- Interpréter/Justifier, dans le cadre d'un contrôle cinétique frontalier, les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder.
- Identifier les interactions orbitales principales et, le cas échéant, secondaires.
- Interpréter, le cas échéant, la préférence d'une approche de type endo.

Thermodynamique chimique

Premier principe :

- Définir très précisément les termes :
 - État standard d'un constituant physico-chimique.
 - État standard de référence d'un élément.
 - Enthalpie standard de formation.
 - Enthalpie standard de dissociation de liaison.
- Calculer le transfert thermique causé par la transformation chimique à température et pression constantes (relation $Q_{\text{chimique à T,P ctes}} = \xi \Delta_r H^\circ$)
- Déterminer si une transformation est exo- ou endothermique.
- Utiliser des données expérimentales pour obtenir la valeur d'une enthalpie standard de réaction (expl : calorimétrie).
- Utiliser des données tabulées et la loi de Hess (avec une combinaison linéaire ou un cycle de transformations) pour obtenir la valeur d'une enthalpie standard de réaction.
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

Second principe :

- Définir et exprimer les grandeurs suivantes :
 - Enthalpie libre.
 - Affinité chimique (définition, expression en fonction de K° et Q_r , interprétation)
 - Entropie de réaction (calcul, prévision et interprétation de son signe)
 - Constante d'équilibre K° (définition, calcul, interprétation de sa valeur).
- Exprimer le potentiel chimique d'un constituant dans l'un des cas modèles suivants :
 - Gaz parfait ;
 - Constituant condensé (solide ou liquide) en mélange idéal ;
 - Solutés infiniment dilués.
- Calculer une variation d'enthalpie libre G grâce aux potentiels chimiques des constituants.
- A partir de données expérimentales (T, P et composition), prévoir si un système chimique doit évoluer et préciser, le cas échéant, le sens de cette évolution.
- Prévoir l'effet d'une augmentation ou d'une diminution de température sur la valeur de la constante d'équilibre K° (relation de van't Hoff).

Diagramme E-pH

- Attribuer les domaines d'un diagramme potentiel-pH à des espèces données.
- Justifier par une équation de réaction la position de 2 espèces séparées par une frontière verticale (ex : Fe_2O_3 et Fe^{3+})
- Déterminer l'équation d'une frontière verticale.
- Déterminer l'équation complète d'une frontière non verticale ou seulement sa pente (attention à l'unité).
- Identifier des espèces stables dans l'eau.
- Identifier deux espèces ne pouvant pas coexister et écrire l'équation de leur réaction.
- Identifier, sur un diagramme, un cas de dismutation et écrire l'équation de cette réaction.