



DS 4 – 19 décembre 2015

Chimie organique (PC et PCSI - Problème)

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

Spectroscopies IR et RMN ¹H (PCSI)

- Retrouver la formule d'un composé à partir de données spectrales (attention aux couplages complexes de type AMX)
- Attribuer les signaux d'un spectre de RMN ¹H aux atomes d'hydrogène d'une molécule

Composés carbonylés (PCSI)

- 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.

Conversion des alcènes + Oxydo-réduction en chimie organique (PC)

- 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 (avec co-oxydant)
 - Le réactif de Lemieux-Johnson
 - Un acide peroxy-carboxylique
 - Une séquence époxydation/ouverture par hydrolyse en milieu basique
 - Une séquence hydroboration/oxydation en milieu basique
 - Une hydratation
 - Une hydrogénation
- Identifier le produit de la réduction :
 - D'un carbonyle par le tétrahydruroborate de sodium
 - D'un ester et/ou d'un carbonyle par le tétrahydruroaluminat de lithium
 - D'un dérivé d'acide par un hydrure complexe (expl : DIBAL-H dans le cours) à partir de données.
- Ecrire les mécanismes schématisés :
 - De l'hydratation d'un alcène
 - De la réduction des esters par un ion hydrure.
- Prévoir le nombre de stéréoisomères formés lors d'une transformation et discuter éventuellement de leur proportions.
- 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 (PC)

- 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.
- Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant une protection.
- 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 basique d'un ester ou d'un amide

Cinétique (PCSI - Problème)

Penser à réutiliser l'évaluation « diagnostic » du DM1 pour revoir efficacement les raisonnements classiques en cinétique.

Loi de vitesse d'une réaction :

- Faire la différence entre :
 - La vitesse d'une réaction,
 - La vitesse de formation d'un constituant
 - La vitesse de disparition d'un constituant
- Repérer l'une des situations conduisant à simplifier une loi de vitesse :
 - Dégénérescence de l'ordre
 - Proportions stoechiométriques
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de l'une des méthodes suivantes :
 - Méthode différentielle
 - Méthode des temps de demi-réaction
 - Méthode intégrale
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique.
- Exploiter des données de mesures physiques (absorbance, conductivité, pression, ...) pour déterminer la concentration d'une espèce et/ou valider un ordre de réaction.

Modélisation microscopique (établissement de la loi de vitesse à partir d'un mécanisme postulé) :

- Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire.
- Reconnaître les conditions d'utilisation des approximations
 - AEQS
 - AECD
 - Pré-équilibre rapide
- Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel.

Oxydo-réduction (PCSI - Diagnostic)

Outils généraux :

- Ecrire la demi-équation électronique associée à un couple oxydant/réducteur
- Ecrire la relation de Nernst associée à ce couple.
- Déterminer la polarité d'une pile en calculant les potentiels d'électrode (relation de Nerst).
- Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge
 - Sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques
 - Sens de déplacement des ions en solution (et dans le « pont salin »).
- Dédire du sens de déplacement des porteurs de charge les équations des réactions aux électrodes.
- Dédire du sens des processus électrochimiques (demi-équations) le rôle (anode ou cathode) de l'électrode.
- Déterminer la constante d'équilibre associée à une équation de réaction redox entre deux couples.
- Calculer la quantité d'électricité débitée par une pile jusqu'à son arrêt.

Diagrammes E-pH :

- Attribuer les domaines à des espèces sur un diagramme potentiel-pH
- Justifier la position de 2 espèces séparées par une frontière verticale (ex : Fe_2O_3 et Fe^{3+})
- Déterminer l'équation d'une frontière verticale (GW car couple non redox).
- Déterminer l'équation d'une frontière non verticale (Nernst car couple redox).
- Identifier des espèces stables dans l'eau.
- Identifier deux espèces ne pouvant pas coexister et écrire l'équation de réaction associée à leur transformation.
- Identifier, sur un diagramme, un cas de dismutation et écrire l'équation de cette réaction.