

## Cours et exercices : O5 (énolates)

<p><b>Réactivité nucléophile des énolates</b></p> <p>Équilibre de tautomérie céto-énolique.</p> <p>Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone.</p> <p>Généralisation à d'autres espèces énoles.</p>	<p>Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énoles.</p> <p>Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.</p> <p>Représenter la base conjuguée d'une espèce énoles et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie.</p> <p>Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énoles, les valeurs des <math>pK_a</math> étant fournies.</p>
<p>C-alkylation en position <math>\alpha</math> d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.</p>	<p>Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.</p> <p>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.</p>
<p>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique.</p> <p>Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.</p>	<p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétole, un <math>\alpha</math>-énal, une <math>\alpha</math>-énone.</p> <p>Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétole) issu d'une aldolisation croisée.</p> <p>Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.</p>
<p>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétole) en présence d'une base, mécanisme <math>E1_{cb}</math>, régiosélectivité.</p>	<p>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.</p>
<p>Réaction de Michael sur une <math>\alpha</math>-énone ; mécanisme.</p>	<p>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.</p> <p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une <math>\alpha</math>-énone.</p>

## Cours et exercice : E1

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction</b>	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.  Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction.  Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.

## Cours et exercices : E2

<p><b>Courbes courant-potential sur une électrode en régime stationnaire :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- surpotential,</li> <li>- systèmes rapides et systèmes lents,</li> <li>- nature de l'électrode,</li> <li>- courant limite de diffusion,</li> <li>- vagues successives,</li> <li>- domaine d'inertie électrochimique du solvant.</li> </ul>	<p>Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>Relier, qualitativement ou quantitativement, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.</p>
	<p>Tracer l'allure de courbes courant-potential à partir de données fournies.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.</p>
<p><b>Utilisation des courbes courant-potential</b></p> <p>Transformations spontanées :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- notion de potentiel mixte,</li> <li>- fonctionnement d'une pile électrochimique.</li> </ul>	<p><b>Tracer et utiliser des courbes courant-potential.</b></p> <p>Reconnaitre une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potential données.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potential pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.</p> <p>Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.</p>