

Programme de colle Semaine 13

Du 12/01 au 17/01

Révisions de première année : Chimie organique : toute la PCSI + toute la PC

TP : Suivi cinétique par spectrophotométrie

- Relation de Beer Lambert
- Méthode de la dégénérescence de l'ordre
- Méthode de fonctionnement d'un spectrophotomètre.
- Savoir expliquer pourquoi on choisit la longueur d'onde au maximum d'absorption du composé d'intérêt pour suivre la cinétique d'une réaction.

TP : Saponification

- Recristallisation : Montage + explication
- Savoir expliquer l'utilisation d'un büchner, d'un banc Kofler

TP : titrage iodométrie

- Titrage indirecte : Expliquer le titrage indirecte des ions iodates.
 - Diagramme E-pH : Savoir identifier une réaction thermodynamiquement favorable.
-

Exercice

IV- Orbitales moléculaires de molécules complexes : principe de la méthode des fragments

- A. Principe de la méthode des fragments
- B. Exemple avec la molécule d'éthène
 - 1. Choix de la fragmentation :
 - 2. Orbitales de fragment à considérer
 - 3. Prévision des orbitales qui peuvent interagir ensemble
 - 4. Diagramme d'OM du carbène
 - 5. Comparaison avec la formule de Lewis
 - 6. Diagramme d'OM de l'éthène :
 - 7. Comparaison avec la formule de Lewis de l'éthène :

Q3 : Cours + Exercices

INTRODUCTION

I. Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique

II. Cinétique et réactivité

- A. Loi d'Arrhénius
- B. Théorie de l'état de transition
- C. Postulat de Hammond

Q3 : Cours + Exercices proches du cours

III. Approximation des orbitales frontalières

- A. Principe de l'étude et différents types de contrôle
- B. Théorème de Fukui
- C. Nucléophile et électrophile

IV. Prévision de la réactivité

- A. Réactivité absolue
- B. Réactivité relative
- C. Sélectivité
 - 1. Régiosélectivité
 - 2. Stéreosélectivité

O4 : Cours + Exercices

I. Présentation de la réaction de Diels-Alder

A. Un peu de vocabulaire : cycloaddition de Diels-Alder

B. Résultats stéréochimiques et mécanisme

1. Stéréospécificité par rapport au diénophile
2. Stéréospécificité par rapport au diène
3. Un mécanisme concerté, une syn addition

C. Sous quel contrôle ?

1. Pas de contrôle stérique
2. Pas de contrôle de charge
3. Un contrôle orbitalaire

II. Interprétation orbitalaire de la réaction de Diels-Alder

A. Modèle d'étude : orbitales moléculaires d'un composé conjugué

1. La HO et la BV sont des orbitales moléculaires du système π
2. La méthode de Hückel
3. Plus le système est conjugué, plus l'énergie de la HO augmente et plus l'énergie de la BV diminue

B. Réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique orbitalaire – Stéréospécificité de la réaction

1. Identifier l'interaction HO-BV privilégiée
2. Identifier l'approche privilégiée
3. L'approche supra-supra pour la réaction de Diels Alder

C. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

III. Aspect cinétique : règle d'Alder

A. Constatations expérimentales

1. Augmentation de la vitesse lorsque le diénophile est substitué par des groupements électroattracteurs
2. Augmentation de la vitesse lorsque le diène est substitué par des groupements électrodonneurs
3. Règle d'Alder

B. Influence de différents effets électroniques sur les orbitales frontalières

1. Substituant électroattracteur (effet $-I$, effet $-M$)
2. Substituant électrodonneur (effet $+I$, effet $+M$, effet $+H$)
3. Hyperconjugaison

C. Explication orbitalaire de la règle d'Alder

D. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

O 5 : cours

I. Acidité en position α du groupe carbonyle

- A. Mise en évidence de l'acidité des composés carbonylés
 - 1. Mise en évidence expérimentale de l'acidité des hydrogènes sur le carbone en alpha de la fonction carbonyle
 - 2. Couple acide/base et forme conjuguée
 - 3. Généralisation : Carbanion en d'un groupe électroattracteur
- B. Formation d'ions énolate
 - 1. Bases utilisées pour obtenir un énolate
 - 2. Mécanisme de la formation d'un énolate à partir du LDA
 - 3. Régiosélectivité lors de la formation d'énolates