



DS 2 – 10 octobre 2015

*Changement d'état physique Liquide-Vapeur (PC - Problème)*

---

- Calculer le nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique, particularisé ou non. Interpréter la valeur trouvée et identifier les paramètres intensifs pertinents à contrôler.
- Tracer un diagramme à partir de courbes d'analyse thermique fournies.
- Tracer des courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme et justifier leur allure : origine physique de la modification de pente, justification d'éventuels paliers.
- A partir d'un diagramme,
  - Attribuer les domaines (nombre de phases, nature des phases)
  - Enoncer les propriétés du mélange :
    - Idéalité ?
    - Degré de miscibilité ?
    - Homo ou Hétéro-Azéotropie ?
  - Déterminer les températures de début et de fin de changement d'état pour un mélange particulier
  - Etablir la composition des phases de façon relative (Th. Horizontale) ou absolue (Th. Moments)
- Présenter la technique de distillation fractionnée et l'expliquer à partir d'un diagramme binaire.

*Orbitales atomiques et Orbitales moléculaires (PC - « Diagnostic »)*

---

**Orbitales atomiques :**

- Interpréter une courbe de densité de probabilité de présence d'un électron.
- Prévoir, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique.
- Dessiner l'allure des orbitales atomiques s, p et d.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental.
- Connaître les évolutions de la charge effective, rayon atomique, électronégativité et polarisabilité dans la classification.
- Relier l'évolution de l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité.
- Relier le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.

**Orbitales moléculaires :**

- Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire.
- Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  d'une orbitale moléculaire.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.
- Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents.
- Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragments en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.
- Peupler d'électrons un diagramme d'orbitales moléculaires.
- Etablir la configuration électronique d'une molécule.

## Chimie organique (PCSI - Problème)

---

### Symbolisme de la chimie organique :

- Connaître dans les groupes au programme de PCSI ceux qui sont utilisés comme nucléophiles et ceux qui sont utilisés comme électrophiles.
- Reconnaître une substitution, une élimination et une addition.
- Ecrire les formules mésomères possibles d'une structure.

### Substitution nucléophile :

- Ecrire les mécanismes de  $S_N1$  et  $S_N2$  sur un exemple.
- Argumenter le choix d'un mécanisme  $S_N1$  ou  $S_N2$  (pas de « trucs », des arguments physique comme :
  - $S_N1$  : si le carbocation intermédiaire est stabilisé.
  - $S_N2$  : si les sites réactifs sont accessibles (peu encombrés)

### Éliminations :

- Élimination sur un dérivé halogéné : milieu basique et chauffage, mécanisme E2.
- Élimination sur alcool : milieu acide (pourquoi ?) et chauffage, mécanisme E1.

### Additions nucléophiles :

- Ecrire le mécanisme d'addition d'un organomagnésien mixte ou d'un hydrure sur un aldéhyde ou une cétone.
- A partir de la structure d'un alcool, proposer des réactifs (RMgX ou hydrure sur carbonyle).

### Conversion des alcools :

- Alcools en tant qu'électrophiles :
  - Proposer des conditions pour faciliter le départ du groupe -OH (activation électrophile) :
    - Travail en milieu acide
    - Ou passage par un éther sulfonique (tosylate ou mésylate)
  - Proposer des réactifs et conditions expérimentales pour convertir un alcool en :
    - Dérivé halogéné d'un alcane :  $R-OH \rightarrow R-X$
    - Composé éthylénique (double liaison  $C=C$ )
- Alcools en tant que nucléophiles :
  - Proposer des conditions pour améliorer la nucléophilie des alcools : formation d'un alcoolate
  - Proposer une méthode pour former un étheroxyde ( $R-OH \rightarrow R-O-R'$ ).

### Composés carbonylés :

- Ecrire le mécanisme de l'acétalisation des carbonyles.
- Proposer des conditions expérimentales pour améliorer le rendement de cette réaction.

### Spectroscopies IR et RMN $^1H$ :

- Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage).
- Justifier la multiplicité d'un signal (couplages AX ou AMX) en RMN  $^1H$ .

## Autour des TP 1 et 2 (PCSI - Problème)

---

- Identifier la réaction prépondérante en tenant compte des espèces majoritaires.
- Calculer et interpréter la valeur d'une constante d'équilibre.
- Déterminer la composition d'une solution à la fin d'une transformation totale ou équilibrée.
- Exploiter une courbe de titrage :
- Justifier l'allure d'une courbe de suivi conductimétrique