



DS 6 – 13 février 2016

Chimie organique (PC et PCSI - Problème)

Conversion de groupes fonctionnels (PCSI et PC)

Identifier le produit majoritaire (en tenant compte d'une éventuelle régiosélectivité et/ou stéréosélectivité) ou proposer des réactifs dans le cadre d'un raisonnement rétrosynthétique pour convertir des groupes fonctionnels :

- A partir des alcènes :
 - Des alcènes aux alcools (hydratation ou hydroboration + oxydation)
 - Des alcènes aux alcanes (hydrogénation catalytique)
 - Des alcènes aux époxydes (époxydation par les péraacides)
 - Des alcènes aux diols (hydrolyse basique des époxydes ou action de OsO₄ avec co-catalyseur)
 - Des alcènes aux carbonyles (coupure oxydante de Lemieux-Johnson)

- A partir des alcools :
 - Des alcools aux carbonyles (oxydation différenciée des alcools primaires et secondaires)
 - Des alcools aux dérivés halogénés (chlorure de thionyle SOCl₂)
 - Des alcools aux esters sulfoniques (chlorure de tosylate TsCl : R-OH → R-OTs)
 - Des alcools aux alcènes (déshydratation en milieu acide)
 - Des alcools aux étheroxydes (déprotonation de l'alcool et action sur un dérivé halogéné)

- A partir des groupes dérivés des acides carboxyliques :
 - Des acides carboxyliques aux esters (avec activation acide ou après formation d'un chlorure d'acyle)
 - Des acides carboxyliques aux amides (après transformation en chlorure d'acyle)
 - Des esters aux acides carboxyliques (hydrolyse basique = saponification)
 - Des esters aux alcools primaires (réduction par LiAlH₄)

- A partir des composés carbonyles (aldéhydes et cétones) :
 - Des carbonyles aux alcools (addition d'un hydrure NaBH₄ ou d'un organomagnésien)
 - Des carbonyles aux acétals (réaction avec les alcools en milieu acide)

Création de liaison CC (PCSI et PC)

Identifier le produit majoritaire (en tenant compte d'une éventuelle régiosélectivité et/ou stéréosélectivité) ou proposer des réactifs dans le cadre d'un raisonnement rétrosynthétique pour modifier la chaîne carbonée :

- Action des organométalliques pour former des alcools par action sur les :
 - Carbonyles : A_N
 - Epoxydes : S_N2
 - Esters : A_N+E puis 2^{nde} A_N

- Action d'ions énolates sur :
 - Des carbonyles :
 - Formation de β-aldol ou β-cétol par aldolisation
 - Formation d'α-énoné (par crotonisation qui suit très souvent l'aldolisation)
 - Des dérivés halogénés (alkylation d'un carbonyle)

- Réaction de Diels-Alder

Oxydo-réduction (PCSI et PC - Problème)

Thermodynamique :

Aspects généraux :

- Ecrire la demi-équation électronique associée à un couple oxydant/réducteur et :
 - Ecrire la relation de Nernst associée,
 - Exprimer l'enthalpie libre de demi-équation
- Etablir l'expression d'une constante d'équilibre à partir des potentiels standard des couples.
- Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard) grâce à la loi de Hess.
- A partir d'une échelle de potentiels standard, identifier la transformation la plus favorable.

Diagrammes E-pH :

- Attribuer les domaines à des espèces sur un diagramme potentiel-pH
- 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 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.

Cinétique :

Allure des courbes :

- Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes courant-potentiel
- Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion et associer l'intensité du palier à la concentration de l'espèce en solution.
- Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données (E° , concentrations et surtensions « seuil »).

Systèmes spontanés / Piles :

- Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide et lier la tension aux bornes à l'intensité du courant débité.
- Déterminer la polarité d'une pile en calculant les potentiels d'électrode (relation de Nernst).
- Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge
- Déduire du sens des processus électrochimiques (demi-équations) le rôle (anode ou cathode) de l'électrode.

Systèmes sièges d'une électrolyse :

- Utiliser les courbes courant-potentiel pour :
 - Indiquer les processus les plus faciles en oxydation et en réduction
 - Prévoir la valeur de la tension de seuil.
- Déterminer ou utiliser un rendement faradique d'électrolyse.
- Évaluer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.

Thermodynamique chimique (Problème)

Premier principe :

- Calculer la valeur d'une enthalpie standard de réaction : A partir de données tabulées (loi de Hess, cycle)
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

Second principe :

- A partir de données expérimentales, prévoir si un système doit évoluer et préciser, le cas échéant, le sens d'évolution.
- Prévoir l'effet d'une modification d'un paramètre sur un système chimique initialement à l'équilibre chimique.
- Prévoir la composition finale atteinte par un système (équilibre chimique ou transformation totale ?)
- Proposer des conditions d'optimisation d'une synthèse.