



DS 5 – 14 janvier 2017

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 époxydes (époxydation par les péraacides)
 - Des alcènes aux diols (action de OsO₄ avec co-catalyseur)
 - Des alcènes aux carbonylés (coupure oxydante de Lemieux-Johnson)

- A partir des alcools :
 - Des alcools aux carbonylés (oxydation différenciée des alcools primaires et secondaires)
 - Des alcools aux dérivés halogénés (expl : chlorure de thionyle SOCl₂)
 - Des alcools aux esters sulfoniques (expl : chlorure de tosyle TsCl : R-OH → R-OTs)
 - Des alcools aux alcènes (déshydratation en milieu acide)
 - Des alcools aux étheroxydes (Williamson : 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) ou tertiaires (action des organomagnésiens)
 - Des esters aux aldéhydes (DIBAL-H)

- A partir des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) :
 - Des carbonylés aux alcools (addition d'un hydrure NaBH₄ ou d'un organomagnésien)
 - Des carbonylés 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 :
 - Carbonylés : A_N
 - Epoxydes : S_N2
 - Esters : A_N+E puis 2^{nde} A_N

- Action d'ions énolates sur :
 - Les carbonylés :
 - Formation de β-aldol ou β-cétole par aldolisation
 - Formation d'α-énone (par crotonisation après l'aldolisation)
 - Des dérivés halogénés (alkylation d'un carbonylé)

- Réaction de Diels-Alder

Thermodynamique chimique (Problème)

Premier principe :

- Calculer le transfert thermique causé par la transformation chimique à T,P constantes ($Q_{\text{chimique à T,P ctes}} = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$)
- Déterminer si une transformation est exo- ou endothermique.
- Calculer la valeur d'une enthalpie standard de réaction :
 - A partir de données expérimentales (calorimétrie)
 - 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.

Diagrammes de phases liquide-vapeur relatifs à des mélanges binaires :

- 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)
 - Énoncer 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
 - Établir 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.

Oxydo-réduction (PCSI - Problème)

Outils généraux :

- Écrire la demi-équation électronique associée à un couple oxydant/réducteur
- Écrire la relation de Nernst associée à ce couple.
- Déterminer la polarité d'une pile en calculant les potentiels d'électrode (relation de Nernst).
- Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge
- Dédire du sens des processus électrochimiques (demi-équations) le rôle (anode ou cathode) de l'électrode.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre associée à une équation de réaction redox.
- 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.