



DS 6 – 25 février 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 alcools (hydratation ou hydroboration suivie d'hydrolyse oxydante)
 - Des alcènes aux époxydes (époxydation par les péraacides)
 - Des alcènes aux diols (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 (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 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 :
 - Les carbonyles :
 - Formation de β-aldol ou β-cétol par aldolisation
 - Formation d'α-énoné (par crotonisation après l'aldolisation)
 - Des dérivés halogénés (alkylation d'un carbonyle)

- 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.

Second principe :

- Exprimer le potentiel chimique d'un constituant en fonction de son état physique.
- Calculer une variation d'enthalpie libre G grâce aux potentiels chimiques des constituants.
- A partir de données expérimentales (T, P et composition), prévoir si un système chimique doit évoluer et préciser, le cas échéant, le sens de cette évolution.
- Déterminer la composition finale d'un système chimique.
- Prévoir l'effet d'une augmentation ou d'une diminution de température sur la valeur de la constante d'équilibre K° (relation de van't Hoff).
- Etudier les facteurs d'équilibre d'un système chimique et proposer des conditions expérimentales pour optimiser un rendement.

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.

Cristallographie (Exercice - PCSI)

- Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
- Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
- Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
- Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes en jeu.
- **Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure fournie.**