

Programme de colle Semaine 16
Du 26/01 au 30/01

Révisions de chimie organique : Toute la PCSI + toute la PC

TP : titrage iodométrique

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

TP : Winkler

- **diagramme E-pH** : savoir déterminer une réaction thermodynamiquement favorable
 - Savoir déterminer la constante thermodynamique d'une réaction catalysée.
-

Q4 : Exercices

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 orbitale de la règle d'Alder
- D. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

O 5 : cours + Exercices

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
- C. Structure et réactivité de l'ion énolate
 - 1. Structure de l'ion énolate :
 - 2. Réactivité de l'ion énolate
- D. Tautomérie céto-énolique
 - 1. Présentation de l'équilibre céto-énolique
 - 2. Caractéristiques thermodynamiques de cet équilibre
 - 3. Aspect cinétique : catalyse en milieu acide ou basique

II. Alkylation de l'ion énolate

- A. Bilan et mécanisme
 - 1. Création de liaison C-C
 - 2. Mécanisme de la réaction
 - 3. Problèmes rencontrés lors de la C-alkylation
- B. Compétition entre C-alkylation et O-alkylation
 - 1. Contrôle de charge vs contrôle orbitalaire
 - 2. Mécanisme pour la O-alkylation :
 - 3. Conditions opératoires favorisant la C-alkylation ou la O-alkylation :
 - a. Influence de l'électrophile (facteur le plus important)
 - b. Influence du cation métallique lié à l'énolate
 - c. Influence du solvant

III. Aldolisation, cétolisation, crotonisation

- A. Aldolisation
 - 1. Présentation de la réaction d'aldolisation
 - 2. Étude thermodynamique de la réaction :
 - 3. Mécanisme de la réaction :
- B. Aldolisation croisée
- C. Crotonisation
 - 1. Présentation de la réaction
 - 2. Mécanisme de la réaction en milieu acide :
 - 3. Mécanisme de la réaction en milieu basique

IV. Réactivité des -énones

- A. Présentation des -énones
- B. Réactivité des -énones
- C. Réaction de Michaël
 - 1. Présentation de la réaction
 - 2. Mécanisme de la réaction
 - 3. Stratégie pour la rétrosynthèse

E1 : Cours + Exercices

Introduction.....	
I- Étude thermodynamique d'une pile.....	
A. Cellule électrochimique et principe de fonctionnement d'une pile (rappels PCSI).....	
1. Couple d'oxydoréduction.....	
2. Méthode pour équilibrer une demi-équation électronique.....	
3. Réaction d'oxydoréduction :.....	
4. Electrode :.....	
5. Pile / cellule électrochimique.....	
B. Bilan d'énergie pour une pile.....	
1. Travail électrique fourni par la pile pendant une transformation élémentaire de durée dt :.....	
2. Variation d'énergie interne dU du système à l'aide des principes de la thermodynamique :.....	
3. Variation d'enthalpie libre dG du système :.....	
C. Grandeurs standards pour une pile.....	
1. Enthalpie libre standard de réaction pour une réaction d'oxydoréduction :.....	
2. Évolution de e° en fonction de la température T :.....	
II. Potentiel d'électrode E et potentiel standard E°	
A. Formule de Nernst.....	
1. Étude d'une pile particulière :.....	
2. Electrodes de référence.....	
B. Prédiction du sens d'évolution d'un système siège d'une transformation rédox.....	
C. Grandeur thermodynamique de demi-réaction.....	
1. Enthalpie libre standard électrochimique associée à une demi-équation électronique.....	
2. Application 1 : Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre.....	
3. Application 2 : Calcul d'un potentiel standard.....	

E2 : Cours uniquement :

Introduction.....	
I. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel.....	
A. L'intensité, une mesure de la vitesse de la réaction électrochimique.....	
1. Convention sur le signe de l'intensité.....	
2. Vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité $i = zFv$	
3. Densité de courant $j = i/S$	
B. Courbe intensité-potentiel.....	
1. Des courbes très dépendantes des conditions expérimentales.....	
2. Contraintes de la mesure d'une courbe intensité-potentiel.....	
a. Imposer E afin de mesurer i	
3. Montage à trois électrodes.....	
4. Rôle du potentiostat.....	

II. Allure des courbes intensité-potentiel.....	
A. Étapes élémentaires d'une transformation rédox.....	
B. Limitation par le transfert d'électrons : système rapide et système lent.....	
1. Système rapide.....	
a. Cas d'une solution équimolaire en oxydant et réducteur.....	
b. Cas d'une solution ne contenant que le réducteur.....	
c. Cas d'une solution ne contenant que l'oxydant.....	
2. Système lent.....	
a. Caractérisation d'un système lent au niveau des courbes i-E.....	
b. Surpotentiel seuil.....	
3. Notion de système lent/rapide plutôt que de couple lent/rapide.....	
4. Bilan système lent et système rapide.....	
C. Limitation par le transfert de matière par diffusion.....	
1. Phénomène palier de diffusion de courant sur une courbe i-E.....	
2. Expression du courant limite de diffusion dans le cas de la loi de Fick.....	
3. Cas des espèces ne présentant pas de palier de diffusion.....	