

Programme de colle Semaine 17

Du 02/0 au 06/02

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.

TP oxydation du cyclohexanol

- Savoir expliquer et différencier un lavage et une extraction liquide-liquide.
 - Connaître le principe d'utilisation du papier iodo-amidoné.
-

O_5 : 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. Tautométrie 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 -étones

- A. Présentation des -étones
- B. Réactivité des -étones
- 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. Grandeur 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. Prévision 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 + Exercice

| | |
|---|--|
| 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.....
 - 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.....
 - D. Domaine d'inertie électrochimique du solvant.....
 - a. limites au delà desquelles il est impossible d'étudier les courbes i-E.....
 - b. Exemple de domaine d'inertie électrochimique.....
 - c. Paramètres influençant le domaines d'électro-activité du solvant.....
 - E. Additivité du courant.....
- III. Étude de transformations spontanées à une électrode.....**
 - A. Identifier dans un premier temps si la réaction est thermodynamiquement favorable.....
 - B. L'étude cinétique consiste en l'identification d'un possible potentiel mixte.....
 - 1. Définition du potentiel mixte.....
 - 2. Exemple de réaction cinétiquement possible.....
 - 3. Exemple de réaction infiniment lente.....
 - 4. Une réaction infiniment lente peut devenir cinétiquement possible par changement d'électrode.
 - C. Application à l'étude de la corrosion.....

E3 : Cours uniquement

Introduction

I. Les piles, des générateurs électrochimiques

- A. Aspect thermodynamique
- B. Aspect cinétique
- C. Optimisation