

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 $\alpha$ 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  $e^\circ$  en fonction de la température  $T$  :.....

II. Potentiel d'électrode  $E$  et potentiel standard  $E^\circ$ .....

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 + 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.....

<b>II. Allure des courbes intensité-potentiel.....</b>	
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' <u>électro-activité</u> du solvant.....	
E. Additivité du courant.....	
<b>III. Étude de transformations spontanées à une électrode.....</b>	
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