

CHIMIE DES SOLUTIONS de PCSI en totalité :

Equilibres acido-basiques

Titrages acido-basiques

TP : dosage pH-métrique et conductimétrique d'un mélange de deux acides faibles (acide éthanoïque et ammonium).

Réactions de dissolution ou de précipitation. Titrages par précipitation.

Equilibres d'oxydo-réduction. Titrages rédox

TPs : Titration d'un mélange d'halogénures par le nitrate d'argent, suivi par potentiométrie à intensité nulle, à une électrode indicatrice. Titration d'une solution de sel de Mohr par une solution de permanganate de potassium. Pile de concentration.

Diagrammes potentiel-pH

Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH. Lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Diagramme potentiel-pH de l'eau.

TP : dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winckler.

CHIMIE ORGANIQUE de PCSI :

Formule des composés organiques

Stéréochimie des molécules organiques (1^{ère} partie)

Stéréochimie des molécules organiques (2^{ème} partie)

Forces intermoléculaires

Les solvants moléculaires

Spectroscopies

Composés à liaison carbone-halogène (mécanismes de S_N et E)

Organomagnésiens mixtes. Mécanisme d'Ad_N.

Activation et protection des alcools

Activation nucléophile des alcools et phénols. Formation d'alcoolates par réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction. Synthèse de Williamson.

Activation électrophile des alcools : activation in situ par protonation. Déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire (conditions opératoires, régiosélectivité et stéréosélectivité éventuelles, mécanisme limite E1) ; compétition substitution-élimination.

Conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène (conditions opératoires, mécanismes limites).

Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

Formation et réactivité d'esters sulfoniques : conversion d'un alcool en ester sulfonique ; formation d'alcène par élimination sur un ester sulfonique, mécanisme ; formation d'espèces chimiques par substitution nucléophile sur un ester sulfonique ; mécanisme.

Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.

Capacités exigibles : comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes à l'aide d'arguments stériques. Comparer la nucléophilie d'un alcool et de son alcoolate.

Choisir une base pour déprotoner un alcool ou un phénol à partir d'une échelle de pKa.

Proposer un mécanisme limite en analysant les conditions opératoires et les caractéristiques structurales des réactifs. Proposer une voie de synthèse d'un étheroxyde dissymétrique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

Comparer les réactivités des liaisons carbone-hétéroatome dans le cas des halogénoalcane, des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxonium.

Prévoir les produits pouvant se former lors de la déshydratation d'un alcool, indiquer le ou les produits majoritaires. Préciser la stéréosélectivité éventuelle de la formation d'époxydes.

Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation in situ par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.

Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe hydroxyle dans une synthèse multi-étapes.

Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle.

Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.

Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

Niveau d'oxydation des espèces organiques (les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation).

Un exemple d'interconversion entre groupes caractéristiques : du groupe hydroxyalkyle au groupe carbonyle et inversement. Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires. Réduction du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones en alcools par action du tétrahydroborate de sodium : mécanisme réactionnel en modélisant l'ion tétrahydroborate comme un ion hydrure.

Réduction chimiosélective par NaBH_4 , différence de réactivité avec LiAlH_4 , réducteur puissant, non chimiosélectif.

Compléments HP : mécanisme avec BH_4^- , activation par l'ion sodium, mécanisme à 6 centres (mettant en jeu la protonation par le solvant protique).

Capacités exigibles : identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.

Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe. Identifier le produit d'oxydation d'un alcool primaire à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.

Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.

Le programme peut être élargi aux deux derniers chapitre du programme sur la base du volontariat :

Activation et protection du groupe carbonyle

Cristallographie