

PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC*1

SEMAINE N°15 : 2 AU 7 FÉVRIER

COURS

CHAPITRE 6 : CRÉATION DE LIAISONS C-C À L'AIDE DE CARBANIONS STABILISÉS

I. Réactivité en α du groupement carbonyle

I.1 Acidité de l'hydrogène en α du groupement carbonyle

I.2 Tautométrie céto-énolique

I.2.1 Définition

I.2.2 Aspect thermodynamique : avancement/position de l'équilibre

I.2.3 Aspect cinétique : mécanisme (**mécanismes exigibles en catalyse acide ou basique**)

I.3 Formation de l'ion énolate

I.3.1 Action de bases fortes

I.3.2 Problèmes de régiosélectivité

I.4 Généralisation à l'obtention de carbanions en α des groupes π -électroattracteurs

I.5 Réactivité de l'énolate

II. Réactions des ions énolates

II.1 C-alkylation

II.1.1 Schéma réactionnel et mécanisme (**mécanisme exigible**)

II.1.2 Régiosélectivité

II.1.3 Compétition C-alkylation/O-alkylation (lecture)

II.1.4 Généralisation à d'autres carbanions stabilisés (application)

II.2 Aldolisation/cétolisation

II.2.1 Aldolisation/cétolisation simple (**mécanismes exigibles en catalyse basique**)

II.2.2 Aldolisation/cétolisation croisée (**mécanismes exigibles en catalyse basique**)

II.2.3 Aldolisation/cétolisation croisée dirigée (**mécanisme exigible**)

II.3. Crotonisation

II.3.1 Bilan et conditions opératoires

II.3.2 Mécanisme (**mécanismes exigibles en catalyse acide ou basique**)

II.3.3 Régiosélectivité et stéréosélectivité

II.3.4 Condensation aldolique

II.3.5 Généralisation à d'autres carbanions stabilisés (application)

II.4 Condensation de Claisen (application)

II.4 Réaction des énolates sur les α -énones – réaction de Michael

II.5.1 Présentation

II.5.2 Réaction de Michaël sous contrôle thermodynamique (**mécanisme exigible**)

II.5.3 Réaction de Michaël sous contrôle cinétique (**mécanisme exigible**)

II.5.4 Généralisation à d'autres carbanions stabilisés

PARTIE IV : ÉLECTROCHIMIE

CHAPITRE 1 : TRANSFORMATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

I. Électrodes et cellule électrochimique

- I.1 Couple rédox
- I.2 Électrode ou demi-pile
- I.3 Cellule électrochimique
- II. Potentiel rédox et relation de Nernst
 - II.1 Force électromotrice (fem)
 - II.2 Électrode standard à hydrogène (ESH)
 - II.3 Potentiel rédox
 - II.4 Mesure d'un potentiel rédox
 - II.5 Relation de Nernst
 - II.5.1 Écriture générale
 - II.5.2 Utilisation pratique
 - II.5.3 Potentiel standard apparent
 - II.5.4 Échelle de potentiel standard
- III. Cinétique des transformations électrochimiques
 - III.1 Système et transformation électrochimiques
 - III.2 Intensité du courant : observable pour la vitesse de réaction
 - III.3 Un paramètre de contrôle : le potentiel rédox
 - III.3.1 Potentiel d'équilibre d'une électrode
 - III.3.2 Potentiel d'une électrode parcourue par un courant
 - III.3.3 Notion de courbe intensité-potentiel $i(E)$
 - III.4 Mécanisme des transformations électrochimiques
 - III.4.1 Transfert de matière
 - III.4.2 Transfert de charge
 - III.4.3 Étape cinétiquement déterminante
 - III.5 Tracé des courbes intensité-potentiel
 - III.5.1 Contraintes du montage pour tracer des courbes intensité-potentiel
 - III.5.2 Montage à trois électrodes
- IV. Allures des courbes intensité-potentiel
 - IV.1 Cas où la transformation est limitée par le transfert de charge
 - IV.1.1 Systèmes rapides
 - IV.1.2 Systèmes lents
 - IV.1.3 Cas particulier où un seul des deux membres du couple est présent
 - IV.1.4 Cas particulier de l'eau
 - IV.2 Cas où la transformation est limitée par le transfert de matière
 - IV.2.1 Palier de diffusion
 - IV.2.2 Systèmes sans palier de diffusion
 - IV.2.3 Présence de plusieurs couples rédox à l'électrode
 - IV.3 Électroactivité et fenêtre électrochimique

EXERCICES

Les exercices pourront faire intervenir les notions de base de chimie organique au programme des semaines précédentes (réactivité, contrôles cinétique et thermodynamique, orbitales frontalières)

Chimie organique : PCSI et PC (tout ce qui a été fait jusqu'ici, en particulier chapitre 6)

Chimie des solutions de PCSI/PC : rédox, dosages rédox, diagrammes E -pH ou E -pL.