PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC*2

SEMAINE N°15 : 3 AU 9 FEVRIER

COURS

CHAPITRE 6 : CREATION DE LIAISONS C-C A L'AIDE DE CARBANIONS STABILISES

I. Réactivité en α du groupement carbonyle

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

I.2 Tautomérie céto-énolique

I.2.1 Définition

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

I.2.3 Aspect cinétique (**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 énoles

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 Condensation aldolique

II.3.4 Généralisation à d'autres carbanions stabilisés (application)

II.4 Condensation de Claisen (application)

II.4 Réaction des énoles 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 : INTRODUCTION A L'ELECTROCHIMIE

I. Rappels sur les cellules électrochimiques

I.1 Couple rédox

I.2 Electrode ou demi-pile

- I.2.1 Définition
- I.2.2 Différentes espèces d'électrodes
- I.2.3 Mesure du potentiel d'une solution
- I.3 Cellule électrochimique
 - I.3.1 Définition
 - I.3.2 Modes de fonctionnement
- II. Potentiel rédox
 - II.1 Rappels
 - II.1.1 Force électromotrice (fem) e
 - II.1.2 Définition du potentiel rédox
 - II.1.3 Choix d'une électrode de référence
 - II.1.4 Convention de mesure
 - II.2 Formule de Nernst
 - II.3 Potentiel standard apparent
 - II.4 Échelle de potentiel standard
- III. Cinétique des réactions électrochimiques
 - III.1 Relation entre intensité et vitesse de réaction électrochimique
 - III.1.1 Cas d'une réaction d'oxydation
 - III.1.2 Cas d'une réaction de réduction
 - III.1.3 Cas général
 - III.2 Mécanisme des réactions électrochimiques
 - III.3 Facteurs cinétiques
 - III.3.1 Transfert de matière
 - III.3.2 Transfert de charge
 - III.3.3 Bilan
 - III.4 Tracé des courbes intensité-potentiel
 - III.4.1 Contraintes du montage pour tracer des courbes intensité-potentiel
 - III.4.2 Montage à trois électrodes
- IV. Allures des courbes intensité-potentiel
 - IV.1 Limitation par le transfert de charge
 - IV.1.1 Systèmes rapides
 - IV.1.2 Systèmes lents
 - IV.2 Limitation par la diffusion
 - IV.2.1 Présence d'un couple rédox à l'électrode
 - IV.2.2 Présence de plusieurs couples rédox à l'électrode
 - IV.3 Limitation par le solvant
 - IV.3.1 Domaine d'électroactivité de l'eau
 - IV.3.2 Électroactivité ou inactivité d'un électrolyte

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.