

**CHAPITRE OR4B : CRÉATION DE LIAISONS SIMPLES C–C : RÉACTIVITÉ DES ÉNOLATES (Cours et exercices)**

- I. ACIDITÉ DE L'HYDROGÈNE EN ALPHA DU GROUPE CARBONYLE
- II. RÉACTION D'ALDOLISATION
- III. ALKYLATION DES ÉNOLATES
- IV. ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUR LES α -ÉNONES

- » Les exercices de chimie organique peuvent faire appel à toute notion de PCSI/PC à part Diels-Alder
- » Les notions du chapitre de mécanique quantique MQ3 (Prévision de la réactivité en chimie organique) peuvent être utilisées dans les exercices.

**RÉVISIONS PCSI : ÉQUILIBRES D'OXYDO-RÉDUCTION, DIAGRAMME E-pH (Exercices)**

En particulier des exercices sur **les piles**.

**CHAPITRE TC6A : RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE (Cours et exercices : le TD sera corrigé mercredi mais tous les exercices classiques de ce chapitre ont été traités dans le cours)**

- I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE ÉLECTROCHIMIQUE
 1. Rappels
 2. Enthalpie libre de réaction et tension à vide (*exercice corrigé sur le calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir du coefficient de température et de la fem d'une pile*)
- II. THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS REDOX
 1. Formalisation de la formule de Nernst
 2. Enthalpie libre associée à une demi-équation électronique
 3. Application à la détermination d'une constante d'équilibre d'une réaction rédox (*exercice corrigé sur le calcul de K° dans la pile Daniell*)
 4. Application à la détermination d'un potentiel standard inconnu
 - a. A partir d'autres potentiels standard de couples du même élément (*exercice corrigé sur le calcul de $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$*)
 - b. A partir d'un potentiel standard et d'une constante d'équilibre (*exercice corrigé sur le calcul de $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$*)
 5. Enthalpie libre d'un système rédox et sens d'évolution
- III. COMPLEXATION ET OXYDORÉDUCTION
 1. Influence de la complexation sur les propriétés redox
 2. Utilisation d'une pile pour étudier un complexe (*exercice corrigé sur l'étude de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$*)

- » Les notions des chapitres de solutions aqueuses de PCSI peuvent être utilisées dans les exercices.

**RÉVISIONS PCSI : CRISTALLOGRAPHIE (Exercices)**

En particulier la notion de coordinence, les sites interstitiels, et les cristaux ioniques.

Révisions	Compétences exigibles
Chapitre OR4B : Réactivité des énolates	
	Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énoisable, et inversement, après avoir identifié un énol, représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
	Représenter la base conjuguée d'une espèce énoisable, justifier la stabilité de l'ion énolate et sa réactivité nucléophile ambidente à l'aide du formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
	Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énoisable, les valeurs de pK_A étant fournies.
	Identifier les produits formés ou inversement prévoir les réactifs mis en jeu lors de réactions faisant intervenir les ions énolates.
	Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un céto) issu d'une aldolisation croisée.
	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation d'un énolate ou de la réaction de Michael.
	Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un céto, un α -énal, une α -énone ou de réaliser une addition de Michael sur une α -énone.
Chapitre TC6A : Réactions d'oxydo-réduction : Etude thermodynamique (Cours et exercices)	
	Connaître la relation entre l'enthalpie libre standard d'une demi-équation d'oxydo-réduction et le potentiel standard du couple correspondant ainsi que la relation entre l'enthalpie libre d'une réaction rédox et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu.
	Déterminer l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu.
	Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
	Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique ou le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction en solution à l'aide des potentiels ou de l'enthalpie libre de réaction.
	Interpréter l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une entité par complexation.
Révisions PCSI : Equilibres d'oxydo-réduction (Exercices)	
	Connaître les notions d'oxydant, de réducteur, de couple rédox, de demi-pile, de pile, de force électromotrice, de capacité d'une pile.
	Connaître les couples redox de l'eau, et des exemples d'oxydants et de réducteurs usuels : noms et formules des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.
	Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
	Prévoir les n.o. extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique

	Connaître les notions de potentiel d'électrode, potentiel standard et savoir appliquer la formule de Nernst.
	Savoir décrire les électrodes de référence (ESH, ECS).
	Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces rédox pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
	Savoir définir et reconnaître une réaction de dismutation ou de médiamutation.
	Ecrire une demi-équation rédox, le bilan d'une réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre (formule de K° sans démonstration).
	Déterminer le sens de fonctionnement d'une pile et calculer sa capacité.
	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.
	Utiliser des piles pour déterminer des constantes thermodynamiques.
Révisions PCSI : Diagrammes potentiel-pH (Exercices)	
	Notion de prédominance (d'une espèce en solution), d'existence (d'un solide).
	Savoir déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique.
	Allure du diagramme E-pH de l'eau.
	Associer les différents domaines d'un diagramme E-pH fourni à des espèces chimiques données.
	Retrouver la pente d'une frontière oblique.
	Retrouver la position d'une frontière verticale.
	Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu et repérer une dismutation ou une médiamutation.
	Retrouver une grandeur thermodynamique à partir d'un diagramme (pK_a , K_s , E° ...).
	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes (en particulier discuter de la stabilité d'une espèce dans l'eau désaérée (H^+ ou $H_2O(l)$) ou aérée ($O_2(aq)$)).
	Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.
Révisions PCSI : Cristallographie (Exercices)	
	Décrire, comprendre, représenter une maille.
	Déterminer la population, la coordinence, la compacité, la masse volumique pour une structure cfc (seule description à connaître) ou pour une autre structure <u>fournie</u> .
	Trouver la relation entre le paramètre de maille a et le rayon R d'une sphère.
	Localiser les sites interstitiels dans une maille cfc et déterminer les rayons d'habitabilité de ces sites.
	Connaître les forces intervenant dans la cohésion dans les cristaux métalliques, ioniques, covalents, ou moléculaires, et le lien avec les propriétés macroscopiques de ces cristaux.
	Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion et citer les intérêts de faire des alliages.
	Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure ionique cubique <u>fournie</u> .