

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 16/12 au 20/12

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 2 : Application du second principe de la thermodynamique

I. La grandeur de l'évolution : l'entropie S

II. Enthalpie libre G : un potentiel thermodynamique

III. Le potentiel chimique μ

1. Grandeur molaire et grandeur molaire partielle
 1. Enthalpie libre d'un système de composition variable
 2. Expression du potentiel chimique μ
 3. Critère d'évolution et d'équilibre de phases
 - a) Système étudié
 - b) Condition d'évolution spontanée
 - c) Condition d'équilibre
 - d) Bilan thermodynamique
 4. Phénomène d'osmose

IV. Grandeurs standard de réaction

1. Entropie de réaction $\Delta_r S$ et entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$
2. Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$
3. Constante d'équilibre K°_T
 - a) Lien entre $\Delta_r G^\circ$ et K°_T associées à une réaction
 - b) Calcul de K°_T
 - c) Température d'inversion
 - d) Relation de Van't Hoff

➔ Capacités exigibles :

- **Ecrire les identités thermodynamiques** pour les fonctions U, H et G.
- **Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif** des variables utilisées.

- **Exprimer l'enthalpie libre** d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
- Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles.
- Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs.
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques
- Déterminer une **variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie** entre deux états du système chimique
- Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une **membrane**.
- Relier la **pression osmotique** à la différence de potentiel chimique du solvant dans les deux phases.
- Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

Chapitre 3 : Variance et degrés de liberté d'un système physico-chimiques

I. Variance et évolution d'un système physico-chimique initialement à l'équilibre

1. Déplacement ou rupture d'équilibre
2. Variance et facteur d'équilibre
 - a) Définitions
 - b) Calcul de la variance
 - c) Variance réduite
3. Loi qualitative de modération : loi de Le Châtelier

II. Influence de la température ou de la pression

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

1. Influence de la température (à P cte)
2. Influence de la pression (à T cte)

Savoirs

☞ Définir les termes :

Variance, rupture d'équilibre, déplacement d'équilibre, facteur d'équilibre.

☞ Capacités exigibles :

- **Dénombrer** les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
- **Déterminer la composition chimique du système dans l'état final**, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

REVISER LA SPECTROSCOPIE DE RMN ¹H

Cf. sujets/corrigés des questions ouvertes des oraux blancs.
Prévoir/justifier la multiplicité d'un signal. Interpréter un spectre RMN ¹H.

TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 3 : Conversion par oxydo-réduction

I. Rappels sur l'oxydréduction en chimie organique

II. Réduction : de l'acide ou de l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool

1. Réduction des composés carbonylés
2. Réduction des esters en alcools primaires
 - a) Utilisation de LiAlH₄
 - b) Bilan et exemples
 - c) Mécanisme simplifié

- d) Absence de chimiosélectivité
4. Réduction des esters en aldéhydes
 - a. Méthode indirecte
 - b. Méthode directe : utilisation du DIBAL-H
 5. Réduction des acides carboxyliques

III. Epoxydation des alcènes

1. Agents d'époxydation : les peracides
2. Bilan de la réaction d'époxydation
3. Stéréosélectivité et régiosélectivité

IV. Ouverture des époxydes : anti-dihydroxylation

1. Réactivité des époxydes
2. Formation de diols par hydrolyse basique

Savoirs

☞ Définir les termes :

Epoxyde, hydrure réducteur, réactif chimiosélectif, peracide, époxyde, anti-dihydroxylation.

☞ Capacités exigibles :

- Justifier l'usage d'une base comme l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'élaboration de l'époxyde.
- Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture nucléophile d'un époxyde, en l'absence d'activation par un acide de Lewis ou de Bronsted.
- Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile.
- Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe, à l'aide de données fournies (chimique et/ou spectroscopiques).
- Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde en alcool primaire.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Chapitre 4A : Création de liaison C-C : Utilisation d'organomagnésiens mixtes

I. Rappels sur les organomagnésiens mixtes

1. Structure
2. Réactivité basique
3. Réactivité nucléophile

II. Action sur les composés carbonylés et les α -étones

1. A_N sur les composés carbonylés
2. A_N sur les α -étones

III. Action sur les époxydes

1. Cas des époxydes symétriques
2. Cas des époxydes dissymétriques

IV. Actions sur les esters

1. Bilan réactionnel
2. Mécanisme

➡ Capacités exigibles :

- Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.