

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 15/12 au 19/12

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 1 : Application du premier principe de la thermodynamique

I. Définitions et premier principe de la thermodynamique

II. Enthalpie standard de réaction et cycles thermodynamiques

1. Etat standard et état standard de référence
2. Grandeurs tabulées
 - a) Réaction de formation d'une espèce chimique
 - b) Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique
3. Enthalpie standard de réaction
 - a) Enthalpie standard de combustion
 - b) Enthalpie standard de dissociation de liaison A-B
 - c) Energie de première ionisation
 - d) Energie d'attachement électronique
 - e) Enthalpie standard de changement d'état
4. Cycles thermodynamiques et loi de Hess

III. Effets thermiques en réacteurs monobare

1. Transfert thermique lors d'une transformation monobare et monotherme
2. Cas d'une transformation adiabatique – température de flamme
3. Calorimétrie

Savoirs

☞ Définir les termes :

Système ouvert/fermé/isolé, transformation isobare/monobare, isotherme/monotherme, isochore, adiabatique, état standard de référence d'un élément, état standard d'un constituant, enthalpie standard de formation

☞ Capacités exigibles :

- Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
- Prévoir le sens du transfert thermique entre un système en transformation chimique et le milieu extérieur à partir de données thermodynamiques.
- Evaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

Chapitre 2 : Application du second principe de la thermodynamique

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

1. Le second principe de la thermodynamique

- a) Système étudié
- b) Énoncé
- c) Interprétation de l'entropie selon Boltzmann

2. Identités thermodynamiques

- a) Première identité thermodynamique
- b) Deuxième identité thermodynamique

II. Enthalpie libre G : un potentiel thermodynamique

1. Enthalpie libre et variables naturelles
2. Propriétés de l'enthalpie libre
3. Critères d'évolution et d'équilibre
4. Notion de potentiel thermodynamique

☞ 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.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 3 : Conversion de groupes caractéristiques par réactions d'oxydoréduction

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
 - c) Utilisation de LiAlH_4
 - d) Bilan et exemples
 - e) Mécanisme simplifié
 - f) Absence de chimiosélectivité
3. Réduction des esters en aldéhydes
 - b. Méthode indirecte
 - c. Méthode directe : utilisation du DIBAL-H
4. 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 :

- Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène
- 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.
- 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.

Chapitre 2 : Addition nucléophile suivie d'élimination

I. Présentation des acides carboxyliques et des dérivés d'acides

II. Réactivité des acides carboxyliques et des dérivés d'acide

III. Synthèses des esters et des amides

IV. Hydrolyse des dérivés d'acides

V. Applications en synthèse organique : protection de fonctions

VI. Synthèses de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques

VII. Structure primaire des peptides et protéines

➡ Définir les termes :

Dérivé d'acide (composé carboxylé), activation in-situ, activation ex-situ, prototropie, estérification de Fischer, acylation d'une amine, amine non acylable, saponification, polyester, polyamide, acide α -aminé, protéine, peptide, liaison peptidique.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

☞ Capacités exigibles :

- Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle.
- Proposer et/ou analyser différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle.
- Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales.
- Justifier le choix des conditions opératoires retenues pour la synthèse des amides.
- Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant la protection d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe amino.
- Déduire de la structure d'un polyester ou d'un polyamide la formule du ou des monomères correspondants et réciproquement.
- Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.
- Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné
- Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés
- Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide

Identifier un peptide ou une protéine comme un enchainement d'unités issues d'acides α -aminés (aucune structure ou nomenclature n'est exigible)

TOUTE LA CHIMIE ORGANIQUE DE PCSI

Tous les bilans et mécanismes demandés dans le DM n°2 Sciences.