

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 26/01 au 30/01

## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

### Chapitre 4 : Grandeurs d'activation

#### **I. Théorie de l'état de transition**

1. Relation empirique d'Arrhénius
2. Equation d'Eyring : lien entre constante de vitesse d'une réaction et enthalpie libre d'activation
3. Grandeurs d'activation et interprétations

#### **II. Application à l'interprétation de mécanismes en chimie organique**

1. Linéarisation de la relation d'Eyring
2. Applications à quelques mécanismes

#### **III. Application à la catalyse enzymatique**

##### **⌚ Définir les termes :**

Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.

##### **⌚ Capacités exigibles :**

- Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.
- Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.
- Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

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

#### **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 (utilisation hors programme)

#### **II. Influence de la température ou de la pression**

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

##### **⌚ 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.

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

## Chapitre 2 : Application du second principe de la thermodynamique

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

4. Le second principe de la thermodynamique
5. Identités thermodynamiques

### 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

### III. Le potentiel chimique $\mu$

1. Grandeur molaire et grandeur molaire partielle
2. Enthalpie libre d'un système de composition variable
3. Expression du potentiel chimique  $\mu$ 
  - a) Variation du potentiel chimique avec la pression
  - b) Variation du potentiel chimique avec la température
  - c) Potentiel chimique du gaz parfait pur
  - d) Expression générale du potentiel chimique d'un constituant
  - e) Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange idéal
  - f) Potentiel chimique d'un constituant pur en phase condensée
  - g) Potentiel chimique d'un constituant en mélange idéal
  - h) Potentiel chimique d'un constituant en solution idéale
4. Critère d'évolution et d'équilibre de phases
  - a) Système étudié
  - b) Condition d'évolution spontanée
  - c) Condition d'équilibre
  - d) Bilan thermodynamique
5. Phénomène d'osmose

### IV. Grandeur standard de réaction

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  $K_T$

### V. Critère d'évolution d'un système chimique

1. Critère d'évolution
2. Lien entre  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r G^\circ$  et le quotient de réaction  $Q_r$
3. Forme pratique du critère d'évolution
4. Quand un système s'arrête-t-il d'évoluer ?

#### ⌚ 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.
- Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
- 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.
  - Relier **enthalpie libre de réaction** et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique.
  - Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de **l'enthalpie libre de réaction**.

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

- 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.

## TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

### Chapitre 4 : Conversion de groupes caractéristiques par réactions d'oxydoréduction

#### I. Rappels sur les organomagnésiens mixtes

1. Structure
2. Réactivité basique
3. Réactivité nucléophile

#### II. Action sur les composés carbonylés et les $\alpha$ -énones

1.  $\text{A}_\text{N}$  sur les composés carbonylés et les  $\alpha$ -énones (bilans et mécanismes)

#### III. Action sur les époxydes

1. Cas des époxydes symétriques/ dissymétriques (bilans, mécanisme)

#### IV. Actions sur les esters

1. Bilan réactionnel
2. Mécanisme

#### ⇒ Capacités exigibles :

- Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.

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

#### ⇒ 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.