

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 μ

1. Grandeur molaire et grandeur molaire partielle
2. Enthalpie libre d'un système de composition variable
3. Expression du potentiel chimique μ
 - 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. Grandeurs 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 α -énones

1. A_N sur les composés carbonylés et les α -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.