

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 02/02 au 06/06

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 4 : Grandeurs d'activation

I. Théorie de l'état de transition

1. Relation empirique d'Arrhénius
2. Équation 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

⇒ 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**.
 - 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 4B : Création de liaisons C-C : Réactivité des énolates

I. Formation des ions énolates

1. Mobilité du H en α d'un composé carbonylé
2. Equilibre ou tautomérie céto-énolique
3. Composés énolisables : carbanions en α d'un groupement électroattracteur

II. Réaction d'alkylation des énolates

1. Réactivité ambidente des énolates
2. Alkylation en α d'un carbonyle

III. Aldolisation-Crotonisation

1. Aldolisation non dirigée
 - Aldolisation simple
 - Aldolisation croisée non dirigée
2. Aldolisation croisée dirigée
3. Condensation aldolique : aldolisation-crotonisation

⇒ Capacités exigibles :

- Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable.
- Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
- Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs des pK_A étant fournies.
- Justifier la réactivité nucléophile ambidente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
- Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les **meilleures conditions expérimentale de préparation d'un aldol** (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation croisée).
- Justifier par la **compétition avec l'aldolisation** l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la **régiosélectivité de la crotonisation** en présence d'une base.

Chapitre 4A : Création de liaisons C-C : Utilisation des organomagnésiens en synthèse

⇒ 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.