

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 16/02 au 20/02

## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

### Chapitre 5 : Changements d'état isobare de mélanges binaires

#### I. Changement d'état du corps pur

1. Diagramme de phase (P,T)
2. Liquéfaction de la vapeur d'eau
3. Corps pur diphasé en équilibre

#### II. Diagramme isobare d'équilibre avec miscibilité totale

1. Paramètre de composition
  - a) Quantités de matière
  - b) Fractions molaires
  - c) Fractions massiques
2. Diagrammes de phases liquide-vapeur
  - a) Nombre de degrés de liberté
  - b) Diagramme binaire pour un mélange liquide idéal
  - c) Diagramme binaire pour un mélange liquide non idéal
3. Lecture graphique de la composition
  - a) Lecture de la température de début et de fin de changement d'état
  - b) Théorème de l'horizontale
  - c) Théorème des moments chimiques
4. Application à la distillation
  - a) Distillation simple d'un mélange binaire idéal
  - b) Distillation fractionnée d'un mélange idéal
  - c) Distillation fractionnée d'un mélange non idéal (avec homoazéotrope)
5. Construction expérimentale des diagrammes binaires
  - a) Courbes d'analyse thermique
  - b) Calcul du nombre de degrés de liberté

#### ⇒ Définir les termes :

Corps pur, mélange idéal ou non idéal, mélange homoazéotrope, courbe d'analyse thermique, distillation simple/ fractionnée

#### ⇒ Capacités exigibles :

- Construire un diagramme isobare d'équilibre entre deux phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyses thermiques.
- Décrire les caractéristiques d'un mélange homoazéotrope.
- Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
- Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction molaire ou massique donnée :
  - Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe ;
  - Déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ;
  - Donner la composition des phases en présence à une température T fixée ainsi que les quantités de matière ou les masses dans chaque phase
- Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur.

### 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 :

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

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.

## 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  $\alpha$  d'un composé carbonyle
2. Equilibre ou tautomérisation céto-énolique
3. Composés énolisables : carbanions en  $\alpha$  d'un groupement électroattracteur

#### II. Réaction d'alkylation des énolates

3. Réactivité ambivalente des énolates
4. Alkylation en  $\alpha$  d'un carbonyle

#### III. Aldolisation-Crotonisation

1. Aldolisation non dirigée
  - a) Aldolisation simple
  - b) Aldolisation croisée non dirigée
2. Aldolisation croisée dirigée

3. Condensation aldolique : aldolisation-crotonisation

#### IV. La réaction de Michael

1. Electrophilie des  $\alpha$ -étones
2.  $A_N$  d'un énolate sur une  $\alpha$ -énone : la réaction de Michael
3. Généralisation à d'autres carbanions stabilisés

## ☞ 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 ambivalente 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.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique, les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un céto, un  $\alpha$ -éno, une  $\alpha$ -énone.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentale de préparation d'un aldol (céto) issu d'une aldolisation (cétoalisation 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.
- Décrire les interactions entre les orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une  $\alpha$ -énone.

## PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

---