PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 16/12 au 20/12

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 2 : Application du second principe de la thermodynamique

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

Le second principe de la thermodynamique

- Système étudié
- Enoncé
- Interprétation de l'entropie selon Boltzmann

Identités thermodynamiques

- Première identité thermodynamique
- Deuxième identité thermodynamique

II. Enthalpie libre G : un potentiel thermodynamique

- Enthalpie libre et variables naturelles
- Propriétés de l'enthalpie libre
- Critères d'évolution et d'équilibre
- Notion de potentiel thermodynamique

III. Le potentiel chimique μ

- Grandeur molaire et grandeur molaire partielle
- Enthalpie libre d'un système de composition variable
- Expression du potentiel chimique μ
 - Variation du potentiel chimique avec la pression
 - Variation du potentiel chimique avec la température
 - Potentiel chimique du gaz parfait pur
 - Expression générale du potentiel chimique d'un constituant
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange idéal
 - Potentiel chimique d'un constituant pur en phase condensée
 - Potentiel chimique d'un constituant en mélange idéal
 - Potentiel chimique d'un constituant en solution idéale

- Critère d'évolution et d'équilibre de phases

- Système étudié
- Condition d'évolution spontanée
- Condition d'équilibre
- Bilan thermodynamique

- Phénomène d'osmose

IV. Grandeurs standard de réaction

1. 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
 - Lien entre $\Delta_r G^\circ$ et K_T associées à une réaction
 - Calcul de K_T
 - Température d'inversion
 - Relation de Van't Hoff

➔ 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.
- 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**.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

- 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.
- 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.

REVISER TOUTE LA CHIMIE ORGANIQUE DE PCSI

Connaitre tous les bilans et mécanismes de PCSI – cf. DM n°2 Sciences

REVISER LA SPECTROSCOPIE DE RMN ¹H

Prévoir/justifier la multiplicité d'un signal. Interpréter un spectre RMN ¹H.

TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 3 : Conversion par oxydo-réduction

I. Rappels sur l'oxydréduction en chimie organique

II. Réduction : de l'acide ou de l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool

- Réduction des composés carbonylés
- Réduction des esters en alcools primaires
 - Utilisation de LiAlH₄
 - Bilan et exemples
 - Mécanisme simplifié
 - Absence de chimiosélectivité
- Réduction des esters en aldéhydes
 - Méthode indirecte

b) Méthode directe : utilisation du DIBAL-H

7. Réduction des acides carboxyliques

III. Epoxydation des alcènes

- Agents d'époxydation : les peracides
- Bilan de la réaction d'époxydation
- Stéréosélectivité et régiosélectivité

IV. Ouverture des époxydes : anti-dihydroxylation

- Réactivité des époxydes
- Formation de diols par hydrolyse basique

Savoirs

☞ Définir les termes :

Epoxyde, hydrure réducteur, réactif chimiosélectif, peracide, époxyde, anti-dihydroxylation.

☞ Capacités exigibles :

- Justifier l'usage d'une base comme l'hydrogencarbonate de sodium dans l'élaboration de l'époxyde.
- 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.
- Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile.
- Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe, à l'aide de données fournies (chimique et/ou spectroscopiques).
- Reconnaitre ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde en alcool primaire.