

Programme de colle Semaine 5
Du 13/10 au 18/10

Révisions des réactions de chimie organique de première année :

- Acétalisation

Autres révisions de premières années :

- Méthode pour trouver la représentation des molécules selon Lewis en calculant le nombre d'électrons de valence de la molécule
- Passage de la représentation de Cram à la représentation de Newmann et inversement
- Méthode VSEPR

Connaître l'état final d'un système à partir des conditions initiales et de la constante d'équilibre d'une réaction.

- Être capable de faire une hypothèse en fonction de la valeur de la constante thermodynamique et de la valider à la fin.

TP Titrage d'oxydoréduction

- Expliquer le principe d'un programme python Monte Carlo.

TP chromatographie sur couche mince :

- Expliquer toute la préparation d'une plaque de chromatographie sur couche mince.
- Savoir comment sont séparées les molécules déposées sur une plaque de chromatographie sur couche mince : L'affinité avec le solvant ou l'affinité avec les groupes silanol polaires protiques de la plaque. (Aux colleurs, l'effet du solvant qui peut, par son adsorption, pousser les molécules déjà adsorbées sur la plaque n'a pas été vu).
- Rapport frontal et explication du calcul
- Expliquer comment on peut suivre une réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince.

TP Vanilline :

- être capable d'expliquer le fonctionnement d'un spectrophotomètre et la loi associée et la notion de dosage par étalonnage.
 - Donner la définition des termes suivants : extraction liquide/liquide, relargage
-

Chimie organique 3 : Exercices Uniquement

INTRODUCTION	1
I- Oxydation ménagée des alcools	4
A. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires	4
B. Oxydation des alcools secondaires	5
C. Oxydation des alcools primaires en aldéhyde	6
II- Oxydation des alcènes	9
A- Époxydation des alcènes	9
B- Ouverture de l'époxyde	11
1. Réaction d'hydrolyse basique d'un époxyde :	11
2. Réaction d'ouverture d'un époxyde par un organomagnésien	12
III- Réduction des alcènes et des alcynes	15
A. Généralités	15
B. Catalyse hétérogène	16
C. Catalyse homogène	20
IV- Réduction des carbonyles et des esters	21
A. Réactifs nécessaires à la réduction des composés carbonylés et des dérivés d'acide	21
1. H ₂ avec un catalyseur solide pas intéressant	21
2. Utilisation d'ions hydrures covalents	22
a. Hydrure ionique (NaH, LiH et KH) pour les réactions acides/bases uniquement	22
b. Hydrure covalent : NaBH ₄ et LiAlH ₄	22
B. Réduction des aldéhydes et des cétones	23
C. Réduction des esters	24
1. Réduction des ester en alcool : LiAlH ₄	24
2. Réduction des ester en aldéhyde avec le DIBAL-H	26
E. Bilan sur la réduction des esters, des aldéhydes et des cétones	27
BILAN DU CHAPITRE	27

Transformation de la matière 1 : Cours et exercices

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe	2
A. Caractéristiques d'un système physico-chimique	2
1. Définitions générales: système/milieu extérieur/constituant physico-chimique	2
2. Système isolé/fermé/ ouvert	2
3. Variables extensives/intensives	2
a. Identifier si une variable est extensive ou intensive	2
b. Grandeurs intensives pertinentes en chimie	3
4. Variable d'état et fonction d'état	3
a. Variable d'état	3
b. Fonction d'état	3
c. Différentielle totale exacte d'une fonction d'état	3
5. Transformations d'un système physico-chimique	3
a. Définition	3
b. Caractéristiques d'une transformation	4
c. Coefficient stoechiométrique algébrique	4
B. Premier principe de la thermodynamique	5
1. Principe de conservation de l'énergie : $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$	5
2. Système au repos en thermochimie : $\Delta E = \Delta U$	5
a. Le repos macroscopique implique : $\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0$	5
b. Premier principe pour un système isolé $\Delta E = \Delta U = 0$	5
3. Échange d'énergie avec le milieu extérieur $\Delta E = \Delta U = W + Q$	6
a. Échange d'énergie sous forme de travail W et de transfert thermique Q	6
b. Variation infinitésimale ($dU = \delta W + \delta Q$) et macroscopique ($\Delta U = W + Q$) de l'énergie interne	6
c. Travail W décomposée en travail des forces de pression et travail utile : $W = W_p + W_{\text{utile}}$	6
4. Variation de l'énergie interne à volume constant $\Delta U = Q = C_v \Delta T$	6
a. Différentielle de U en fonction des variables d'état T, V et n_i	7
b. Capacité thermique à volume constant C_v	7
c. C_v supposé indépendante de la température	7
d. D'après le premier principe : $\Delta U = Q$ à volume constant	7
II- Fonction Enthalpie H	7
A. Généralités	7
1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q + W'$	7
2. $\Delta H = Q$ en l'absence de travail utile	8
3. H est une fonction d'état	8
4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T, P et n_i	9
B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante	9
1. Capacité thermique (C_p) à pression constante, $dH = C_p dT$	9
2. Capacités thermiques molaire ($C_{p,m}$) et massique (c_p) à pression constante	9

III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$	12
A. État standard et enthalpie standard de réaction	12
1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T	12
2. Enthalpie molaire standard à la température T	13
a. Définition	13
b. Pour un mélange idéal : lien entre l'enthalpie et l'enthalpie molaire standard	13
c. Expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à la température T :	13
3. Pour un mélange idéal, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$	13
4. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ (T) = \text{constante}$	13
5. Variation d'enthalpie dans le cas d'une transformation chimique $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$	14
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$	15
a. Etat standard de référence d'un élément chimique : cas général	15
b. Etat standards de référence d'un éléments chimiques : exceptions	16
c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A	16
d. Enthalpie standard de formation : définition	16
e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)	17
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation	17
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur	17
9. Enthalpie standard de d'ionisation et d'attachement électronique	18
B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess	18
1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques	18
2. Généralisation : Loi de Hess	19
IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare	20
A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement	20
1. Température finale du système	20
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air	20
B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme	21
C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction	23

TM2 : Cours et Exercices

I. Second principe de la thermodynamique	3
A. Énoncé du seconde principe	3
B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique	4
1. $S = k_B \ln(\Omega)$	4
2. L'entropie de ne peut qu'augmenter dans un système isolé	4
3. Le système ne revient jamais à son état initial	4
4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées	5
C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$	5
D. Identités thermodynamiques	5
1. $dU = -PdV + TdS$	5
2. $dH = TdS + VdP$	6
II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste	7
A- Notion de potentiel thermodynamique	7
B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées	7
1. Introduction à l'enthalpie libre $G = H-TS$	7
2. G potentiel thermodynamique à T,P fixés : $dG \leq 0$	7
3. Identité thermodynamique : $dG = VdP - SdT$	8
4. Le théorème de Schwartz pour démontrer certaines relations	8
C- Le potentiel chimique μ_i	9
1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique μ_i	9
2. Identité thermodynamique $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$	10
3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$	10
D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où μ est le plus bas	10
III- Étude du Potentiel chimique	12
A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique	12
1. Variation de μ avec la pression	12
2. Variation de μ avec la température	13
B- Expression de μ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$	13
1. Potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$	13
2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$, potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i^\circ(T)$ pour un gaz parfait	14
C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T,P,x_i)$ en fonction du modèle d'étude	14
IV- Phénomène d'osmose	16
A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre	16
B. Définitions	16
1. Le phénomène d'osmose	16
2. La pression osmotique Π	17
C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée	17
D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT C_{\text{soluté}}$	17
E. Intérêt de l'osmose	19
1. Fonctionnement des cellules du monde vivant	19
2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse	19

TM3 : Cours uniquement

I- Critère d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	3
A. Le sens d'évolution est connu grâce à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	3
1. G est un potentiel thermodynamique à T et P constants, $dG \leq 0$	3
2. $dG = \Delta_r G d\xi$ à T,P constants	3
3. $\Delta_r G d\xi \leq 0$: l'évolution d'un système dépend du signe de $\Delta_r G$ car	4
4. Condition d'équilibre d'un système $\Delta_r G = 0$	4
5. Approche graphique de $\Delta_r G d\xi \leq 0$	4
B. Calcul de $\Delta_r G(T)$ à T fixée	5
1. Formule générale : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$	5
2. On détermine $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$	5
3. On sait que : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante} = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$	6
4. $\Delta_r S^\circ$ est calculée avec $\sum \nu_i S^\circ_{m,i}(T)$	6