

Programme de colle Semaine 5
Du 12/10 au 16/10

Révisions de première année :

- Titration acido-basique d'un diacide : analyse des réactions simultanées et successives (notions également abordées lors du TP 1 + Soutien du 1er octobre)
- Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique à partir du K^o et des quantités de matière initiales (révisions du DM + soutien du 13 octobre)

TP 3 : Arrêt de la synthèse de Jasmin

- **Absorption UV** : Savoir identifier les réactifs susceptibles d'absorber dans l'UV.
- **Principe de la CCM** : Comprendre la migration selon l'affinité différentielle des composés pour la silice (phase stationnaire) ou la phase mobile (*Note aux colleurs : l'effet « push-pull » n'a pas été abordé*).
- **Rapport frontal** : Savoir calculer un rapport frontal (R_f).
- **Mise en œuvre** : Savoir expliquer l'installation expérimentale d'une chromatographie sur couche mince.
- **Suivi de réaction** : Montrer comment la technique de la CCM peut permettre de suivre l'évolution d'une réaction chimique.

TP 4 : Extraction de la vanilline (travail théorique réalisé)

- **Solvant d'extraction** : Justifier les critères de choix d'un solvant d'extraction adapté (solubilité, immiscibilité, volatilité).
- **Loi de Beer-Lambert** : Énoncer la loi, exprimer ses termes avec leurs unités respectives et expliciter le domaine de validité.
- **Longueur d'onde optimale** : Expliquer l'intérêt de mesurer l'absorbance au maximum d'absorption pour optimiser la sensibilité et la précision de la mesure.
- **Technique du relargage** : Expliciter le principe du relargage
- **Séparation liquide-liquide** : Identifier la position des phases aqueuse et organique dans une ampoule à décanter selon leurs densités respectives, et déterminer la répartition des espèces chimiques dans chaque phase.
- **Conversion de concentration** : Savoir passer du titre massique à la concentration molaire (et inversement) en utilisant la masse volumique du mélange, la masse molaire du soluté et la densité de l'eau.

TP5 : Allantoïne (travail théorique réalisé)

- **Rendement supérieur à 1** : Expliquer les raisons pouvant conduire à un rendement apparent supérieur à 100 % (ex. produit impur, séchage incomplet/solvant résiduel).
 - **Recristallisation** : Expliquer le principe de la purification par recristallisation (différence de solubilité à chaud et à froid dans un solvant adapté).
-

Chimie organique 3 : Exercices uniquement

I- Oxydation ménagée des alcools

- A. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires
- B. Oxydation des alcools secondaires
- C. Oxydation des alcools primaires en aldéhyde

II- Oxydation des alcènes

- A- Époxydation des alcènes
- B- Ouverture de l'époxyde
 - 1. Réaction d'hydrolyse basique d'un époxyde :
 - 2. Réaction d'ouverture d'un époxyde par un organomagnésien

III- Réduction des alcènes et des alcynes

- A. Généralités
- B. Catalyse hétérogène
- C. Catalyse homogène

IV- Réduction des carbonyles et des esters

- A. Réactifs nécessaires à la réduction des composés carbonylés et des dérivés d'acide
 - 1. H₂ avec un catalyseur solide pas intéressant
 - 2. Utilisation d'ions hydrures covalents
 - a. Hydrure ionique (NaH, LiH et KH) pour les réactions acides/bases uniquement
 - b. Hydrure covalent : NaBH₄ et LiAlH₄
- B. Réduction des aldéhydes et des cétones
- C. Réduction des esters
 - 1. Réduction des ester en alcool : LiAlH₄
 - 2. Réduction des ester en aldéhyde avec le DIBAL-H
- D. Bilan sur la réduction des esters, des aldéhydes et des cétones

Transformation de la matière 1 (TM1) : Cours + Exercices

INTRODUCTION

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe

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

- Variation d'énergie : $\Delta E = \Delta U$ en thermochimie car pas de variations macroscopiques d'énergies potentielle et cinétique ($\Delta E_p = 0, \Delta E_c = 0$)

II- Fonction Enthalpie H

- A. Généralités
 1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q + W'$
 2. $\Delta H = Q$ en l'absence de travail utile
 3. H est une fonction d'état
 4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T, P et n_i
- B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante
 1. Capacité thermique (C_p) à pression constante,
 2. Capacités thermiques molaire ($C_{p,m}$) et massique (c_p) à pression constante
 3. Calcul de la variation d'enthalpie lors d'une variation de température $\Delta H = C_p \Delta T$
 - 3.1. Expression
 - 3.2. Capacité thermique supposée indépendante de la température :
- C. Pour les phases condensées, $\Delta U = \Delta H = C \Delta T$
- D. Variation de l'enthalpie avec la composition
 1. Enthalpie molaire partielle
 2. Théorème d'Euler
 - a. En fonction de la quantité de matière de chaque constituant
 - b. En fonction de l'avancement de la réaction
 3. Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \Delta H /$
 4. Généralisation sur l'opérateur de Lewis Δ_r

III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

A. État standard et enthalpie standard de réaction

1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T
2. Enthalpie molaire standard à la température T
3. $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$
4. Pour une transformation chimique monobare $Q = \Delta_r H^\circ \xi$
5. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante}$
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$
 - a. État standard de référence d'un élément chimique : cas général
 - b. États standards de référence d'un élément chimique : exceptions
 - c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A
 - d. Enthalpie standard de formation : définition
 - e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur
9. Enthalpie standard d'ionisation et d'attachement électronique

B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess

1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques
2. Généralisation : Loi de Hess

IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare

A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement

1. Température finale du système
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air

B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme

C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction

Transformation de la matière 2 (TM2) : Cours + Exercices

Introduction

I. Second principe de la thermodynamique

- A. Énoncé du second principe
- B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique
 - 1. $S = k_B \ln(\Omega)$
 - 2. L'entropie ne peut qu'augmenter dans un système isolé
 - 3. Le système n'a pratiquement aucune chance de revenir à son état initial
 - 4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées
- C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$
- D. Identités thermodynamiques
 - 1. $dU = -P dV + T dS$
 - 2. $dH = T dS + V dP$

II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste

- A- Notion de potentiel thermodynamique
- B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées
 - 1. Introduction à l'enthalpie libre $G = H - TS$
 - 2. G potentiel thermodynamique à T, P fixés : $dG \leq 0$
 - 3. Identité thermodynamique : $dG = V dP - S dT$
 - 4. Le théorème de Schwarz pour démontrer certaines relations
- C- Le potentiel chimique μ_i
 - 1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique μ_i
 - 2. Identité thermodynamique $dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$
 - 3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$
- D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où μ est le plus bas

III- Étude du Potentiel chimique

- A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique
 - 1. Variation de μ avec la pression
 - 2. Variation de μ avec la température
- B- Expression de μ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$
 - 1. Potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$
 - 2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$, potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i^\circ(T)$ pour un gaz parfait
- C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T, P, x_i)$ en fonction du modèle d'étude

IV- Phénomène d'osmose

- A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre
- B. Définitions
 - 1. Le phénomène d'osmose
 - 2. La pression osmotique Π
- C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée
- D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT C_{\text{soluté}}$
- E. Intérêt de l'osmose
 - 1. Fonctionnement des cellules du monde vivant
 - 2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse

Conclusion