



➤ THERMODYNAMIQUE

Enthalpie libre, entropie, 2nd principe

- Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U , H et G en distinguant les systèmes avec ou sans variation des quantités de matières.
- Distinguer et justifier le caractère intensif ou extensif des grandeurs physiques utilisées.
- Relier enthalpie libre et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique dans des conditions monotherme, monobare.

Potentiels chimiques : expression générale : $\mu_i = \mu_i^{\text{réf}} + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux activités a_i introduites en première année (gaz parfait, soluté, solvant, mélange condensé idéal, constituant pur en phase condensée)

- 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.
- Influence de la pression sur $\mu_i^{\text{réf}}$ pour des espèces en phase condensée.
- 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.

Osmose, pression osmotique d'une solution.

- 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.

Grandeurs standard de réaction

Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées. Les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température

Entropie molaire standard absolue.

- Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Equilibres

Constante d'équilibre thermodynamique. Loi de Van't Hoff

- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction.

Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient de réaction.

- Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
- 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.

Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre : reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.

Optimisation d'un procédé chimique (rappels de SUP) : par modification de la valeur de K° ou par modification de la valeur du quotient réactionnel Identifier les paramètres d'influence et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

➡ ORGA : révisions du cours de SUP

<p>Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes</p> <p>Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.</p>	<p>Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N2 ou S_N1 par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction. Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile.</p> <p>Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité.</p> <p>Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une S_N1.</p>
<p>β-élimination ; mécanisme limite $E2$, propriétés stéréochimiques, régiosélectivité.</p>	<p>Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β-élimination sur un halogénoalcane acyclique.</p> <p>Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.</p>

Synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes

<p>Préparation à partir des espèces halogénées</p> <p>Construction du squelette carboné : propriétés nucléophiles ;</p> <p>Inversion de polarité (Umpolung) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée. Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.</p>	<p>Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.</p>
--	--