



## Quinzaine 3b : 13 – 18 novembre

### Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes chimiques (PC)

### EXERCICE

- **Enthalpie libre et potentiel chimique**
  - Montrer que  $G$  est un potentiel thermodynamique pour un système fermé évoluant à  $T, P$  constantes
  - Caractériser les variations du potentiel chimique avec  $T$  et avec  $P$
  - Exprimer le potentiel chimique d'un constituant pur ou en mélange idéal en fonction de son état physique (démonstrations à connaître pour les cas du gaz pur modélisé comme parfait et pour une phase condensée pure modélisée comme indilatable et incompressible).
- **Espèce chimique sous deux phases**
  - Établir la condition d'équilibre ou d'évolution en termes de potentiel chimiques pour un système mettant en jeu une espèce chimique sous deux phases,
  - Utiliser l'égalité du potentiel chimique d'un constituant en équilibre sous deux phases
  - Décrire le phénomène d'osmose, justifier le sens du transfert de solvant et établir la relation de VH.
- **Équilibre ou évolution d'un système chimique (en 2<sup>ème</sup> semaine uniquement et selon l'avancée du cours)**
  - Définir, calculer et interpréter le signe de l'entropie standard de réaction.
  - Définir la constante d'équilibre associée à une réaction.
  - Établir la condition d'équilibre ou d'évolution d'un système chimique  $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$ .
  - Exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction de  $K^o$  et  $Q_r$ .
  - Exprimer et étudier les variations de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement.
  - Déterminer si un système chimique est à l'équilibre chimique ou s'il est censé évoluer.
  - Déterminer la composition d'un système à l'état final.
- **Variance et perturbation d'équilibre**
  - Calculer la variance d'un système et interpréter sa valeur.
  - Dénombrer les degrés de liberté d'un système particularisé.
  - Identifier les facteurs d'équilibre d'un système chimique.
  - Prévoir l'effet d'une perturbation d'un système préalablement à l'équilibre chimique.
  - Proposer des conditions opératoires pour augmenter ou diminuer le rendement d'une transformation.

### Réactivité nucléophile des énolates (PC)

### COURS/EXERCICES

- Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énoisable.
- Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
- Représenter la base conjuguée d'une espèce énoisable et justifier sa stabilisation.
- Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énoisable.
- Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétole, un  $\alpha$ -énone.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétole) issu d'une aldolisation 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.
- 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.