

Spé PC*: Chimie

Programme du 08-01 au 13-01 c.-à-d. semaine n°19 du colloscope

Cours et exercices :

PC Thermodynamique **paragraphe 1.2 page 13 et suivante**

Les 3 principes de la thermodynamique ; fonctions U, H, S, G

Expressions de dU, dH, dG par les Identités thermodynamiques ou par des bilans ou par les variables (T,P,ξ)

Formule de Gibbs-Helmoltz

Démonstration de $dG \leq \delta W'$ à T et P constants

Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles (exemple du volume) ; identité d'Euler

Potentiel chimique : définition, influence de P, de T, équilibre thermodynamique, évolution spontanée en cas de gradient de potentiel chimique

Expressions des potentiels chimiques sous la forme $\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\text{ref}}(T,P) + RT.Lna_i$ (sauf pour les gaz parfaits...)

Calculs de ΔZ (pour $Z = U, H, G, V, S...$)

Osmose - pression osmotique

PC Grandeur de réaction, grandeur standard de réaction

Évolution d'un système chimique - état d'équilibre chimique

Loi de Guldberg et Waage - relation de Van't Hoff - approximation d'Ellingham

Variance

Rupture d'équilibre

La capacité numérique n'est pas abordée

PCSI Influence de T, de P, d'un ajout de constituant actif ou inerte sur l'état d'équilibre d'une réaction

Capacité numérique à voir (révision en autonomie)

La théorie d'Eyring n'est pas encore au programme

Questions de cours à préparer

1. Définition et intérêt de $\Delta_r G$ (exemples concrets exigés)
2. Relation de Van't Hoff ; applications (exemples concrets exigés)
3. Influence de P sur un état d'équilibre (exemples concrets exigés)

1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

Voir précédent programme pour ce qui n'a pas changé

Notions et contenus	Capacités exigibles
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.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction. Équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de van't Hoff.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient 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. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.
Nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre ; variance.	Reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.	Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie. Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition. Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

Rappels de pcs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Transformation chimique d'un système Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.

<p>Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient de réaction, critère d'évolution.</p>	<p>Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient de réaction. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.</p>
<p>Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.</p>	<p>Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une ou deux réactions à partir des conditions initiales et valeur(s) de la(es) constante(s) thermodynamique(s) d'équilibre.</p>
<p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.</p>	<p>Identifier les paramètres d'influence d'un état d'équilibre et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>