

PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC

SEMAINE N°3 : 9 AU 16 OCTOBRE

COURS

PARTIE I : MELANGES ET TRANSFORMATIONS – THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE 4 : APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Introduction

I. Second principe de la thermodynamique

- I.1 Énoncé du second principe de la thermodynamique
- I.2 Interprétation de l'entropie selon Boltzmann

II. Enthalpie libre G

III. Différentielles des fonctions d'état

- III.1 Identités thermodynamiques
- III.2 Dérivées partielles de l'enthalpie libre G

→ **la relation de Gibbs-Helmholtz est hors-programme**

IV. Potentiel chimique

IV.1 Définition

IV.2 Variation du potentiel chimique avec T et P

IV.3 Expression du potentiel chimique

→ **la notion de coefficient d'activité est hors programme ; seuls le cas des mélanges idéaux est à connaître**

IV.4 Relation d'Euler

V. Applications du potentiel chimique

- V.1 Changement de phase du corps pur
- V.2 Osmose

CHAPITRE 5 : GRANDEURS DE REACTION

I. Définition

- I.1 Grandeur de réaction
 - I.2 Grandeur standard de réaction
 - I.3 Relations entre grandeurs de réaction et grandeurs standard de réaction
- **Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r H$ admise**

II. Enthalpie standard de réaction (rappels)

II.1 Calcul

II.2 Interprétation physique de la valeur de $\Delta_r H^\circ$

III. Entropie standard de réaction

- III.1 Entropies molaires standard
- III.2 Entropie standard de réaction
- III.3 Influence de la température

IV. Enthalpie libre standard de réaction

- IV.1 Relations entre $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$
- IV.2 Expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ dans l'approximation d'Ellingham

IV.3 Autres modes de calcul de $\Delta_r G^\circ(T)$

IV.3.1 Calcul de $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$

IV.3.2 Calcul de $\Delta_r G^\circ(T)$

V. Grandeurs standard de changement d'état

CHAPITRE 6 : ÉVOLUTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE

I. Critère général d'évolution et d'équilibre

- I.1 Réécriture de la troisième identité thermodynamique
- I.2 Condition d'évolution et d'équilibre

II. $\Delta_r G$, constante d'équilibre et quotient de réaction

- II.1 Constante d'équilibre K° et quotient de réaction Q
- II.2 Expression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de K° et Q
- II.3 Nouvelle formulation du critère d'évolution et d'équilibre

III. Équilibre chimique

- III.1 Loi d'action de masse (LAM) ou relation de Guldberg et Waage
- III.2. Influence de la température – Relation de van't Hoff
- **seule démonstration exigible : dans le cadre de l'approximation d'Ellingham**
- III.3. Application : différentes méthodes de calcul de K°

IV. Courbe $G(\xi)$ pour une réaction à T et P constantes

- IV.1 Tracé de la fonction $G(\xi)$
- IV.2 Calcul de ΔG , ΔH et ΔS
- IV.3 Forces motrices d'une réaction chimique à T et P fixées

V. Facteurs de l'équilibre chimique

- V.1 Variance ou nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre
- V.2 Déplacement ou rupture d'équilibre
 - V.2.1 Variance et rupture d'équilibre
 - V.2.2 Équilibre hétérogène et rupture d'équilibre
 - V.2.3 Méthodes d'étude des déplacements d'équilibre
- V.3 Optimisation de la température et de la pression
- **Lois de van't Hoff et de le Châtelier sont des résultats de cours à connaître et à savoir démontrer sur un exemple concret**
- **En exercice, pour justifier un sens de déplacement d'équilibre consécutif à une modification de T ou de P, il faudra le démontrer par le calcul sur le cas d'étude.**
- V.4 Optimisation des paramètres chimiques
- **aucune loi de déplacement n'est exigible pour ce qui concerne les paramètres de composition**

TRAVAUX PRATIQUES

Spectrophotométrie UV-visible

EXERCICES

Thermodynamique : chapitres 1 à 6 (**pour le chapitre 6, on ne s'intéressera pas aux réactions hétérogènes ni aux réactions couplées**)

Chimie des solutions PCSI (acides-bases, précipitation, diagrammes E-pH)