### R. Le Roux

# PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC\*1

## SEMAINE N°4: 13 AU 19 OCTOBRE

Formules de Lewis de la semaine : HN<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, KrF<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, PbCl<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, B(OH)<sub>4</sub>-, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, SH<sub>3</sub>+, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, ClO<sup>-</sup>, XeF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>CO, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, CCl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>-, SO, Br<sub>2</sub>O

#### **COURS**

### CHAPITRE 5: GRANDEURS DE RÉACTION

- 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
    - I.3.1 Enthalpie de réaction
    - I.3.2 Entropie et enthalpie libre de réaction
- 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.1.1 Troisième principe de la thermodynamique (rappels)
    - III.1.2 Interprétation physique des entropies molaires standard
  - III.2 Entropie standard de réaction
  - III.3 Influence de la température sur  $\Delta_r S^{\circ}$
- 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 ÉQUILIBRE 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. ΔrG, constante d'équilibre et quotient de réaction
  - II.1 Constante d'équilibre  $K^{\circ}$  et quotient de réaction Q
  - II.2 Expression de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  en fonction de  $K^{\circ}$  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.1.1 Démonstration
    - III.1.2 Expression d'une LAM dans différents cas
    - III.1.3 Sens physique de la valeur de  $K^{\circ}$

### III.1.4 Détermination de l'état final du système

III.2. Influence de la température sur  $K^{\circ}$  – Relation de van't Hoff

→ seule démonstration exigible : dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

III.3. Application : différentes méthodes de calcul de  $K^{\circ}$ 

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

IV.1 Tracé de la fonction  $G(\xi)$ 

IV.2 Calcul de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ 

IV.3 Forces motrices d'une réaction chimique à T et P fixées

## CHAPITRE 7 : FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

#### Introduction

- I. Variance ou nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre
  - I.1 Définition de la variance v
  - I.2 Méthode de calcul de la variance
- II. Déplacement ou rupture d'équilibre
  - II.1 Variance et rupture d'équilibre
  - II.2 Équilibre hétérogène et rupture d'équilibre
  - II.3 Méthodes d'étude des déplacements d'équilibre
- III. Optimisation de la température et de la pression
- $\rightarrow$  Lois de van't Hoff et de le Châtelier sont des résultats de cours à connaître et à savoir démontrer sur un *exemple* concret
- $\rightarrow$  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.
- IV. Optimisation des paramètres chimiques
- → Aucune loi de déplacement n'est exigible pour ce qui concerne les paramètres de composition

# CHAPITRE 8 : ÉQUILIBRES HÉTÉROGÈNES – RUPTURES D'ÉQUILIBRE

(PAS de question de cours sur ce chapitre)

- I. Système siège d'une seule réaction chimique
  - I.1 Résultats fondamentaux
  - I.2 Quelques conseils
  - I.3 Étude d'un exemple
  - I.4 Cas d'une réaction mettant en jeu deux gaz

#### TRAVAUX PRATIQUES

Conductimétrie

Spectrophotométrie UV-visible

#### **EXERCICES**

Thermodynamique : chapitres 1 à 8 en particulier autour de l'équilibre chimique, des déplacements et des ruptures d'équilibre (exercices pas trop difficiles sur ce dernier thème).

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