

# PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC\*2

## SEMAINE N°3 : 7 AU 13 OCTOBRE

### COURS

#### CHAPITRE 4 : APPLICATION DU SECOND PRINCIPE À LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

##### I. Second principe de la thermodynamique

##### 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 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

→ **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 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. $\Delta_r G$ , 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.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

### 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 (rappels)

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

Conductimétrie

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)