PROGRAMME DE COLLES DE PHYSIQUE **MP 1**
Semaine 6 du 02/11/2026 au 09/11/2026

PHYSIQUE : Thermodynamique de MPSI

Tout sauf les machines thermiques.

CHIMIE : Thermochimie

Chap 1 : Application du 1er principe à la Thermochimie
Description d'un système chimique.
Pression standard, état standard, état standard de référence d'un élément.
Avancement de réaction chimique.
Grandeur de réaction, grandeur standard de réaction.
Enthalpie de réaction.
- Influence de la température :: relation de Kirchhoff.
- Enthalpie standard de changement d'état

Réaction de formation.
- Enthalpie standard de formation d'un corps pur.
- Loi de Hess

Application du premier principe à la Thermochimie : Echanges thermiques reçus
- Cas des réactions à T et P constantes
- Cas d'une évolution adiabatique – Température de flamme

Chapitre 2 : Application du 2nd principe à la Thermochimie
Enthalpie libre.
Expression de dG pour un système de composition constante.
Potentiel chimique ; expression de dG pour un système de composition variable.
Expressions du potentile chimique pour un GP, pour une phase condensée, pour un soluté, en fonction de l'activité.
Enthalpie libre de réaction ; enthalpie libre standard de réaction.
Evolution spontanée monobare et monotherme d'une réaction chimqiue.
Entropie de réaction ; entropie standard de réaction.
Discussion sur le signe de l'entropie standard de réaction.
Influence de a température sur l'entropie standard de réaction.
Quotient de réaction Qr, constante d'équilibre K.
Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction du Qr et K.
Discussion sur le sens d'évolution en comparant Qr et K.
Réaction équilibrée ou totale.
Réaction équilibrée quasi-totale ou quasi nulle.
Influence de la température sur la constante d'équilibre K.
Relation de Van't Hoff.
Optimisation d'un procédé chimique : influence de T, P et de la composition du système.

Questions de cours

Chap 1 de Thermochimie :
- Définir l'état standard de référence d'un élément. Citer les cas particuliers de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène, du chlore et du carbone.
- Définir une réaction standard et définir une grandeur standard de réaction. Comme exemple, définir l'enthapie de réaction, après avoir rappelé qu'elle est extensive, et définir l'enthalpie standard de réaction.
- Définir l'enthalpie standard de réaction. Etablir la relation de Kirchhoff. Exprimer l'enthalpie standard de réaction en fonction de T dans le cas de l'approximation d'Ellingham.

Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
- Définir l'enthalpie de formation. Que vaut-elle pour les corps purs dans l'état standard de rééfrence ? Enoncer la loi de Hess.
- Appliquer le premier principe de la Thermodynamique à un milieu réactionnel évoluant à T et P constantes. Discuter du signe de $\Delta_r H°$.
- Appliquer le premier principe de la Thermodynamique à un milieu réactionnel évoluant de manière adiabatique. Expliquer que l'on peut décomposer ΔH en deux étapes (lesquelles ?) et exposer comment on peut en déduire la température finale.

Chap 2 de Thermochimie
- Définition de l'enthalpie libre. Expression de dG en fonction de T et P pour un système de composition constante, ou en fonction de T, P et ξ pour un système de composition variable.
- Définition du potentiel chimique. Expression de dG en fonction de T, P et ξ pour un système de composition variable. Expressions du potentiel chimique en fonction de l'activité chimique – cas du GP, d'une phase condensée, d'un soluté.
- Définitions de l'enthalpie libre de réaction et de l'enthalpie libre standard de réaction.
- Evolution spontanée, monobare et monotherme d'un système chimique : montrer que G décroit ; quel est le sens d'évolution selon le signe de l'enthalpie libre de réaction ?
- Définitions de l'entropie de réaction et de l'entropie standard de réaction, expressions avec les entropies molaires. Discussion sur le signe de l'entropie standard de réaction.
- Définition de l'entropie standard de réaction, expression avec les entropies molaires. Influence de la température.
- Relation entre $\Delta_r \mathrm{G}(T)$, $\Delta_r G^0(T)$ et le quotient de réaction Qr. Relation entre $\Delta_r G^0(T)$ et la constante d'équilibre K. Relation entre l'enthalpie libre de réaction, K et Qr. Discussion sur le sens d'évolution.
- Relation entre $\Delta_r G^0(T)$, $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r \mathrm{S}^0(T)$. Influence de la température : Relation de Van't Hoff (à connaître et à établir).
- Optimisation d'un procédé chimique : Relation de Van't Hoff à citer, influence de la température sur l'équilibre chimique.

Programme du DS 3 du Samedi 07/11/2026 :

Thermodynamique de MPSI : Tout sauf les machines thermiques.
Chimie des solutions de MPSI : équilibres chimiques, réactions acidobasiques, équilibres de précipitation.
Thermochimie.

Programme de Thermochimie en MP :
Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamiques

Les transformations chimiques de la matière ont été abordées dès le début de la classe de MPSI ; le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en transformation y a été présenté sans être démontré. Ce dernier a été remobilisé lors de l'étude des transformations chimiques en solution aqueuse.
Le but de cette partie est d'une part d'aborder les transferts thermiques et d'autre part d'établir puis exploiter le critère d'évolution spontanée d'un système engagé dans une transformation physicochimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction enthalpie libre G et du potentiel chimique.
Dans la partie « Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques », l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformation physiques du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques. Les enthalpies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.
Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, pouvoirs calorifiques des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc) ou au domaine industriel.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. **Déterminer une enthalpie standard de réaction.**

Dans la partie « Second principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques », on adopte pour les potentiels chimiques une expression générale :

$$\mu i = \mu i,r.f + RT\ ln(ai)$$

qui fait référence aux activités *ai* introduites en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.
Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination de

la valeur, à une température donnée, de la constante thermodynamique d'équilibre K° caractéristique d'une réaction, valeur qui était systématiquement fournie en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition d'un système physico-chimique en fin d'évolution.
La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée, le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.
Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'un procédé chimique.
Les illustrations et applications sont choisis dans le domaine industriel, dans la vie courante et au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. **Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.**
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	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 réaction chimique unique.