

Programme de colle Semaine 7
Du 10/11 au 15/11

Révisions de premières années :

- Chimie organique : toute la PCSI + chapitre sur l'hydratation Markovnikov et antimarkovnikov des alcènes.

Cinétique :

- Être capable d'établir la loi de vitesse ainsi que le temps de demi réaction pour des ordres 0, 1 et 2.
- Savoir faire une régression linéaire adaptée en fonction des données pour confirmer un ordre.

TP Vanilline :

- être capable d'expliquer le fonctionnement d'un spectrophotomètre et la loi associée et la notion de dosage par étalonnage.
- Donner la définition des termes suivants : extraction liquide/liquide, relargage

TP Allantoïne

- Savoir expliquer en quoi consiste la recristallisation. Discuter du solvant le plus adapté.
- Savoir expliquer la différence entre un essorage et une filtration.

TP calorimétrie

- Savoir expliquer le calcul de la masse équivalente en eau d'un calorimètre
 - Savoir retrouver la valeur de l'enthalpie standard de réaction
 - Être capable d'expliquer un programme Monte Carlo
 - Zscore : utilité et façon de le calculer.
-

Transformation de la matière 1 : Exercices uniquement

III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$	12
A. État standard et enthalpie standard de réaction	12
1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T	12
2. Enthalpie molaire standard à la température T	13
a. Définition	13
b. Pour un mélange idéal : lien entre l'enthalpie et l'enthalpie molaire standard	13
c. Expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à la température T :	13
3. Pour un mélange idéal, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$	13
4. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ (T) = \text{constante}$	13
5. Variation d'enthalpie dans le cas d'une transformation chimique $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$	14
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$	15
a. Etat standard de référence d'un élément chimique : cas général	15
b. Etat standards de référence d'un éléments chimiques : exceptions	16
c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A	16
d. Enthalpie standard de formation : définition	16
e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)	17
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation	17
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur	17
9. Enthalpie standard de d'ionisation et d'attachement électronique	18
B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess	18
1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques	18
2. Généralisation : Loi de Hess	19
 IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare	 20
A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement	20
1. Température finale du système	20
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air	20
B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme	21
C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction	23

TM2 : Cours et Exercices

I. Second principe de la thermodynamique	3
A. Énoncé du seconde principe	3
B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique	4
1. $S = k_B \ln(Q)$	4
2. L'entropie de ne peut qu'augmenter dans un système isolé	4
3. Le système ne revient jamais à son état initial	4
4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées	5
C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$	5
D. Identités thermodynamiques	5
1. $dU = -PdV + TdS$	5
2. $dH = TdS + VdP$	6
II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste	7
A- Notion de potentiel thermodynamique	7
B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées	7
1. Introduction à l'enthalpie libre $G = H - TS$	7
2. G potentiel thermodynamique à T,P fixés : $dG \leq 0$	7
3. Identité thermodynamique : $dG = VdP - SdT$	8
4. Le théorème de Schwartz pour démontrer certaines relations	8
C- Le potentiel chimique μ_i	9
1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique μ_i	9
2. Identité thermodynamique $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$	10
3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$	10
D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où μ est le plus bas	10
III- Étude du Potentiel chimique	12
A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique	12
1. Variation de μ avec la pression	12
2. Variation de μ avec la température	13
B- Expression de μ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$	13
1. Potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$	13
2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$, potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i^\circ(T)$ pour un gaz parfait	14
C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T,P,x_i)$ en fonction du modèle d'étude	14
IV- Phénomène d'osmose	16
A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre	16
B. Définitions	16
1. Le phénomène d'osmose	16
2. La pression osmotique Π	17
C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée	17
D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT C_{\text{soluté}}$	17
E. Intérêt de l'osmose	19
1. Fonctionnement des cellules du monde vivant	19
2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse	19

TM3 : Cours + exercices

Introduction	3
I- Critère d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	3
A. Le sens d'évolution est connu grâce à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	3
1. G est un potentiel thermodynamique à T et P constants, $dG \leq 0$	3
2. $dG = \Delta_r G d\xi$ à T, P constants	3
3. $\Delta_r G d\xi \leq 0$: l'évolution d'un système dépend du signe de $\Delta_r G$ car	4
4. Condition d'équilibre d'un système $\Delta_r G = 0$	4
5. Approche graphique de $\Delta_r G d\xi \leq 0$	4
B. Calcul de $\Delta_r G(T)$ à T fixée	5
1. Formule générale : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$	5
2. On détermine $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$	5
3. On sait que : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante} = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$	6
4. $\Delta_r S^\circ$ est calculée avec $\sum \nu_i S^\circ_{m,i}(T)$	6
C. Influence de la température sur $\Delta_r G^\circ(T)$	7
1. Signe de $\Delta_r G^\circ$: réaction endergonique ou exergonique	7
2. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298\text{ K})$	7
3. Température d'inversion T_i : changement de signe de $\Delta_r G^\circ$	8
4. Lorsque le changement de température provoque un changement d'état	8
D. Synthèse de la méthode pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique	8
1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ puis Q_r pour connaître le signe de $\Delta_r G$ dans $\Delta_r G d\xi < 0$	8
2. Lien avec la règle d'évolution en comparant Q_r à K°	9
II- Étude d'un équilibre physico-chimique	10
A. Détermination de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$	10
1. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir de calcul du $\Delta_r G^\circ(T)$	10
2. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir d'autres $K^\circ_i(T)$	11
3. Détermination de $K^\circ(T_1)$ à partir de $K^\circ(T_2)$	11
B. Distinction entre équilibre chimique et transformation totale	12
1. Avancement à l'équilibre ξ_{eq} et avancement maximal ξ_{max}	12
2. Détermination de ξ_{eq} par la loi de Guldberg et Waage	13
3. Détermination de ξ_{max} par d'un tableau d'avancement	13
4. Comparer ξ_{eq} et ξ_{max} pour savoir si la transformation est totale ou si le système est à l'équilibre	13

--	
C. Variation des fonctions thermodynamiques au cours de la transformation à T, P constants	14
1. Variation d'enthalpie ΔH , lien avec le transfert thermique	14
2. Variation d'enthalpie libre ΔG	14
3. Entropie créée S_c	14

4. Variation d'entropie	15
III- Paramètres influençant la position d'un équilibre	15
A. Variance d'un système physico-chimique à l'équilibre : $v = X - Y$	15
B. Cas de diminution de la variance	17
1. Par des conditions supplémentaires imposées au système	17
2. Par une variable de description qui n'est pas un facteur d'équilibre	17
IV- Optimisation d'un procédé physico-chimique : exemple du procédé Haber-Bosch	18
A. Méthode d'optimisation	18
1. Optimiser une synthèse industrielle : généralités	18
2. Optimiser le rendement en regardant l'influence d'un paramètre intensif	19
3. Synthèse du procédé Haber-Bosch : $v = 3$	19
B. Influence de la température	19
1. Résultats expérimentaux et interprétation	19
2. Démonstration	20
3. Calcul de la température d'inversion	20
4. Cas général pour l'influence de la température sur une réaction	20
C. Influence de la pression	21
1. Résultats expérimentaux	21
2. Démonstration	21
3. Cas général pour l'influence de la pression sur une réaction : principe de Le Chatelier	21
D. Optimisation du mélange initial des réactifs	22
1. Influence des gaz inertes ou des impuretés	22
2. Influence des proportions initiales de réactifs	23

Cours TM4 : cours uniquement

Introduction	3
I - D'un procédé de laboratoire à un procédé industriel	4
A- Opérations unitaires	4
B- Réacteurs continus et discontinus	5
1. Réacteurs fermés	5
a. Définition	5
b. Avancement et taux de conversion	5
2. Réacteurs ouverts	5
a. Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	5
b. Réacteur Piston (RP)	5
3. Etude des flux de matières dans les réacteurs ouverts	6
a. Débit massique D_m, A et débit molaire D_A associée à l'espèce A	6
b. Débit massique global D_m et débit molaire global D	6
c. Conservation du débit massique (global) D_m	6
d. Pas de conservation du débit molaire (global) D	7
e. Débit volumique D_v : définition et hypothèse d'étude nécessaires à son utilisation	7
f. Lien entre débit volumique et débit massique :	7
g. Lien entre débit volumique D_v et débit molaire d'une espèce D_A	8
h. Tableau d'avancement en débit molaire	8
II- Cinétique des transformations en réacteur ouvert	10
A- Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	10
1. Rappel des hypothèses du modèle	10
2. Bilan de matière pour un réacteur RCPA	10
a. En régime stationnaire : $dn(\text{entrée}) - dn(\text{sortie}) + dn(\text{réaction}) = 0$	10
b. Autre expression du bilan de matière : $[R\text{éactif}](\text{entrée}) = [R\text{éactif}](\text{sortie}) + r \cdot V / \text{Débit-volumique}$	11
c. Temps de passage $\tau = V / \text{Débit-volumique}$	11
d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : $[A](\text{sortie}) = [A](\text{entrée}) / (1 + k\tau)$	11
3. Dimensionnement du réacteur RCPA	12
a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage $\alpha = k\tau / (1 + k\tau)$	12
b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné	13
4. Effet de la température	13
B- Réacteur piston (RP)	14
1. Réacteur Piston	14
2. Dimensionnement du réacteur piston	16
a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage	16
b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné	16
C- Comparaison des deux réacteurs	17