Classe PC, M. Plantet

Programme de colle Semaine 8
Du 16/11 au 21/11

Révisions de première année :

- Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique à partir du K° et des quantités de matière initiales (révisions du DM + soutien du 13 octobre). Pour un équilibre hétérogène (produits en phase distincte), déterminer si la transformation est totale ou si un équilibre a lieu
- Révisions de chimie organique : toute la première année et la deuxième année
- Cinétique microscopique : lois de vitesse (ordres partiels/global, loi de van't Hoff), intégration des équations horaires, détermination de k par régression linéaire et ses unités, temps de demi-réaction.

TP5 : Allantoïne (travail théorique réalisé)

- **Rendement supérieur à 1 :** Expliquer les raisons pouvant conduire à un rendement apparent supérieur à 100 % (ex. produit impur, séchage incomplet/solvant résiduel).
- **Recristallisation :** Expliquer le principe de la purification par recristallisation (différence de solubilité à chaud et à froid dans un solvant adapté).
- **Filtration Büchner et trituration :** Détailler le protocole expérimental et la mise en œuvre de l'essorage sous vide sur Büchner avec lavage par trituration.
- **Conductimétrie et pH-métrie :** Donner les principes fondamentaux de fonctionnement de ces méthodes expérimentales.

TP Calorimétrie

- **Méthode de Monte-Carlo :** Expliquer le principe théorique et le le principe général de l'algorithme (pas de code Python demandé).
- **Valeur en eau d'un calorimètre :** Définition et méthode de détermination expérimentale.
- **Enthalpie standard de réaction :** Détailler la démarche de calcul expérimentale.
- **Validation par Z-score :** Calcul, interprétation des valeurs et critère d'acceptabilité du résultat.

Chimie organique : une question de 5 minutes vous sera posée sur les notions de chimie organique de première et de début de deuxième année

Transformation de la matière 1 (TM1) : Exercices uniquement

INTRODUCTION

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe

A. Caractéristiques d'un système physico-chimique
1. Définitions générales: système/milieu extérieur/constituant physico-chimique
2. Système isolé/fermé/ ouvert
3. Variables extensives/intensives
   a. Identifier si une variable est extensive ou intensive
   b. Grandeurs intensives pertinentes en chimie
4. Variable d'état et fonction d'état
   a. Variable d'état
   b. Fonction d'état
   c. Différentielle totale exacte d'une fonction d'état
5. Transformations d'un système physico-chimique
   a. Définition
   b. Caractéristiques d'une transformation
   c. Coefficient stoechiométrique algébrique

B. Premier principe de la thermodynamique
1. Principe de conservation de l'énergie : $\Delta E = \Delta Ec + \Delta EP + \Delta U$
2. Système au repos en thermochimie : $\Delta E = \Delta U$
   a. Le repos macroscopique implique : $\Delta Ec = 0$ et $\Delta EP = 0$
   b. Premier principe pour un système isolé au repos $\Delta E = \Delta U = 0$
3. Échange d'énergie avec le milieu extérieur $\Delta E = \Delta U = W + Q$
   a. Échange d'énergie sous forme de travail W et de transfert thermique Q
   b. Variation infinitésimale ($dU = \delta W + \delta Q$) et macroscopique ($\Delta U = W + Q$) de l'énergie interne
   c. Travail W décomposée en travail des forces de pression et travail utile : $W = WP + Wutile$
4. Variation de l'énergie interne à volume constant $\Delta U = Q = Cv\,\Delta T$
   a. Différentielle de U en fonction des variables d'état T, V et ni
   b. Capacité thermique à volume constant Cv
   c. CV supposée indépendante de la température
   d. D'après le premier principe : $\Delta U = Q$ à volume constant

- Variation d'énergie : $\Delta E = \Delta U$ en thermochimie car pas de variations macroscopiques d'énergies potentielle et cinétique ($\Delta Ep = 0$, $\Delta Ec = 0$)

II- Fonction Enthalpie H

A. Généralités
1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : ΔH=Q+W'
2. ΔH = Q en l'absence de travail utile
3. H est une fonction d'état
4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T, P et ni

B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante
1. Capacité thermique (Cp) à pression constante,
2. Capacités thermiques molaire (Cp,m) et massique (cp) à pression constante
3. Calcul de la variation d'enthalpie lors d'une variation de température ΔH = Cp ΔT
   3.1. Expression
   3.2. Capacité thermique supposée indépendante de la température :

C. Pour les phases condensées, ΔU = ΔH = C ΔT

D. Variation de l'enthalpie avec la composition
1. Enthalpie molaire partielle
2. Théorème d'Euler
   a. En fonction de la quantité de matière de chaque constituant
   b. En fonction de l'avancement de la réaction
3. Enthalpie de réaction Δr H = ΔH /
4. Généralisation sur l'opérateur de Lewis Δr

III- Enthalpie standard de réaction ΔrH°

A. État standard et enthalpie standard de réaction
1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T
2. Enthalpie molaire standard à la température T
3. ΔrH° = ΔrH
4. Pour une transformation chimique monobare Q = Δ rH° ξ
5. Approximation d'Ellingham : ΔrH° (T) = constante
6. Enthalpies standards de formation ΔfH°
   a. Etat standard de référence d'un élément chimique : cas général
   b. États standards de référence d'un élément chimique : exceptions
   c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A
   d. Enthalpie standard de formation : définition
   e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur
9. Enthalpie standard d'ionisation et d'attachement électronique

B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess
1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques
2. Généralisation : Loi de Hess

IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare

A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement
1. Température finale du système
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air

B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme

C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction

Louis THUILLIER Lycée

Classe PC, M. Plantet

Transformation de la matière 2 (TM 2) : Exercices

Introduction

I. Second principe de la thermodynamique
- A. Énoncé du seconde principe
- B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique
  1. $S = k_B \ln(\Omega)$
  2. L'entropie ne peut qu'augmenter dans un système isolé
  3. Le système n'a pratiquement aucune chance de revenir à son état initial
  4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées
- C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$
- D. Identités thermodynamiques
  1. $dU = -P\,dV + T\,dS$
  2. $dH = T\,dS + V\,dP$

II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste
- A- Notion de potentiel thermodynamique
- B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées
  1. Introduction à l'enthalpie libre $G = H - TS$
  2. G potentiel thermodynamique à T,P fixés : $dG \leq 0$
  3. Identité thermodynamique : $dG = VdP - SdT$
  4. Le théorème de Schwarz pour démontrer certaines relations
- C- Le potentiel chimique μ_i
  1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique μ_i
  2. Identité thermodynamique $dG = VdP - S\,dT + \sum \mu_i\, dn_i$
  3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$
- D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où μ est le plus bas

III- Étude du Potentiel chimique
- A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique
  1. Variation de μ avec la pression
  2. Variation de μ avec la température
- B- Expression de μ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T,P) = \mu°_i(T) + RT \ln(P/P°)$
  1. Potentiel chimique standard $\mu_i°(T)$
  2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$, potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i°(T)$ pour un gaz parfait
- C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T,P,x_i)$ en fonction du modèle d'étude

IV- Phénomène d'osmose
- A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre
- B. Définitions
  1. Le phénomène d'osmose
  2. La pression osmotique Π
- C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée
- D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT\,C_{soluté}$
- E. Intérêt de l'osmose
  1. Fonctionnement des cellules du monde vivant
  2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse

Conclusion

Classe PC, M. Plantet

TM_3 : Cours + Exercices

I- Critère d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique

A. Le sens d'évolution est connu grâce à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

1. G est un potentiel thermodynamique à T et P constants
2. $dG = \Delta_r G \, d\xi$ à T,P constants
3. $\Delta_r G \, d\xi \leq 0$: l'évolution d'un système dépend du signe de $\Delta_r G$
4. Condition d'équilibre d'un système $\Delta_r G = 0$
5. Approche graphique de $\Delta_r G \, d\xi \leq 0$

B. Calcul de $\Delta_r G$ (T) à T fixée

1. Formule générale : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln (Q_r)$
2. On détermine $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
3. On sait que : $\Delta_r H^\circ(T)$ = constante = $\Sigma \, \nu_i \, \Delta_f H^\circ_i (T)$
4. $\Delta_r S^\circ$ est calculée avec $\Sigma \, \nu_i \, S^\circ_{m,i}(T)$

C. Influence de la température sur $\Delta_r G^\circ$ (T)

1. Signe de $\Delta_r G^\circ$: réaction endergonique ou exergonique
2. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ (298 \text{ K})$
3. Température d'inversion T_i : changement de signe de $\Delta_r G^\circ$
4. Lorsque le changement de température provoque un changement d'état

D. Synthèse de la méthode pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique

1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ puis Q_r pour connaître le signe de $\Delta_r G$ dans $\Delta_r G \, d\xi < 0$
2. Lien avec la règle d'évolution en comparant Q_r à K°

II- Étude d'un équilibre physico-chimique

A. Détermination de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

1. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir de calcul du $\Delta_r G^\circ(T)$
2. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir d'autres $K^\circ_i(T)$
3. Détermination de $K^\circ(T_1)$ à partir de $K^\circ(T_2)$

B. Distinction entre équilibre chimique et transformation totale

1. Avancement à l'équilibre ξ_{eq} et avancement maximal ξ_{max}
2. Détermination de ξ_{eq} par la loi de Guldberg et Waage
3. Détermination de ξ_{max} par d'un tableau d'avancement
4. Comparer ξ_{eq} et ξ_{max} pour savoir si la transformation est totale ou si le système est à l'équilibre

C. Variation des fonctions thermodynamiques au cours de la transformation à T, P constants

1. Variation d'enthalpie ΔH, lien avec le transfert thermique
2. Variation d'enthalpie libre ΔG
3. Entropie créée Sc
4. Variation d'entropie

III- Paramètres influençant la position d'un équilibre
- A. Variance d'un système physico-chimique à l'équilibre : v= X-Y
- B. Cas de diminution de la variance
  1. Par des conditions supplémentaires imposées au système
  2. Par une variable de description qui n'est pas un facteur d'équilibre

IV- Optimisation d'un procédé physico-chimique : exemple du procédé Haber-Bosch
- A. Méthode d'optimisation
  1. Optimiser une synthèse industrielle : généralités
  2. Optimiser le rendement en regardant l'influence d'un paramètre intensif
  3. Synthèse du procédé Haber-Bosch : v =3
- B. Influence de la température
  1. Résultats expérimentaux et interprétation
  2. Démonstration
  3. Calcul de la température d'inversion
  4. Cas général pour l'influence de la température sur une réaction
- C. Influence de la pression
  1. Résultats expérimentaux
  2. Démonstration
  3. Cas général pour l'influence de la pression sur une réaction : principe de Le Chatelier
- D. Optimisation du mélange initial des réactifs
  1. Influence des gaz inertes ou des impuretés
  2. Influence des proportions initiales de réactifs

TM 4 : Cours et exercices proches du cours

I - D'un procédé de laboratoire à un procédé industriel

- A- Opérations unitaires
- B- Réacteurs
  1. Différence entre réacteurs fermés et ouverts
  2. Cadre d'étude des réacteurs ouverts
  3. Quantification des flux dans les réacteurs ouverts
     a. Les débits utilisés
     b. Débits partiels et débits globaux
  4. Conservation du débit massique (global) Dm
  5. Conservation du débit volumique avec un fluide incompressible
  6. Relation entre débit molaire et débit volumique
  7. Tableau d'avancement en débit molaire

II – Cinétique et dimensionnement des réacteurs ouverts

A- Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

1. Hypothèses du modèle RCPA
2. Bilan de matière en RCPA
   a. Bilan molaire en régime stationnaire : dn(entrée) - dn(sortie) + dn(réaction) = 0
   b. Expression de la concentration de sortie : [A]s = [A]e - r · (V / Dv)
   c. Temps de passage τ = V / Dv
   d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : [A](sortie) = [A](entrée)/(1+kτ)
3. Dimensionnement du réacteur RCPA
   a. Relation entre taux de conversion et temps de passage : α = kτ / (1 + kτ)
   b. Calcul du volume du réacteur : V = Dv · α / (k · (1 - α))
4. Effet de la température

B- Réacteur piston (RP)

1. Bilan de matière dans un réacteur piston
2. Dimensionnement du réacteur piston
   a. Relation fondamentale entre conversion et temps de passage : α = 1 - exp(-kτ)
   b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné

C- Comparaison des deux réacteurs

1. Efficacité cinétique et gain de volume
2. Critères pratiques et compromis industriels