

Programme officiel PSI

Thermochimie

Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

La transformation de la matière a été abordée au premier semestre de la classe de PCSI ; le critère d'évolution d'un système chimique en transformation y a été présenté et utilisé sans être démontré. Ce critère a été remobilisé au second semestre lors de l'étude des transformations chimiques en solution aqueuse.

Le but de cette partie est double : aborder les transferts thermiques et établi, puis exploiter le critère d'évolution spontanée d'un système engagé dans une transformation physico-chimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction enthalpie libre et du potentiel chimique.

Dans la partie « **premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques** », l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformations 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. Un prolongement est proposé dans la cadre de l'étude thermique au sein des réacteurs continus dans la partie portant sur les procédés industriels continus.

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.1 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 en réacteur monobare : — transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; — variation de température en réacteur monobare, adiabatique.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer 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 physico-chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

Dans la partie « **deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques** », on adopte pour les potentiels chimiques une expression générale $\mu_i = \mu_{i,\text{réf}} + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux activités a_i 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 de la constante thermodynamique d'équilibre K° d'une réaction, valeur qui était simplement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition du 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 déterminée 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 choisies dans le domaine industriel, dans la vie courante et au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.2 Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Enthalpie libre d'un système.	Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamique. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U , H et G . Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T) .
Paramètres intensifs.	Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir le sens de l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	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; équilibre physico-chimique; 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 températures 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.
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 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.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : — par modification de la valeur de K° ; — par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert pour assurer un fonctionnement continu. L'objectif de cette partie « **procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques** » est une initiation aux bilans de matière et d'énergie effectués sur des réacteurs ouverts continus.

L'étude des opérations unitaires s'inscrit dans le prolongement des connaissances acquises en physique, notamment en mécanique des fluides, et en chimie, en particulier en cinétique en réacteur fermé et en thermodynamique, domaines qui sont à la base du génie des procédés et de la technologie chimique.

Sensibiliser les étudiants aux enjeux spécifiques du secteur industriel est un élément constitutif de leur formation. Des procédés chimiques innovants s'imposent pour développer des techniques et des appareils adaptés permettant d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des procédés conventionnels, tout en limitant leurs impacts environnementaux, en mettant au point des procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants et également moins polluants.

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.3 Procédés industriels : aspects cinétiques et thermodynamiques	
D'un protocole de laboratoire à un procédé industriels. Opérations unitaires d'un procédé.	Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.
Procédés discontinus ou continus.	Identifier un procédé discontinu ou continu.
Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.	Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrant et sortant.
Cinétique de transformations en réacteur ouvert. Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.
Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de la loi de vitesse de réaction donnée.
Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur; dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.	Établir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.

Étude d'un réacteur ouvert. Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé. <u>Capacité numérique</u> : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.
--	---