

**Effets thermiques, Equilibres en phase sèche ou solution .**

## 1 Grandeurs de réaction

- Calcul des grandeurs standard de réaction  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r S^0$ , et  $\Delta_r G^0$  (Loi de Hess, utilisation des grandeurs standard de formation, réaction de formation standard, état standard de référence d'un élément).

- Le programme stipule que l'on se place systématiquement dans l'approximation d'Ellingham. Il faut en revanche savoir prendre en compte les changements d'état d'espèces figurant au bilan de réaction.

## 2 Application du premier principe de la thermo

- Bilan thermique mettant en jeu des réactions monobares avec  $P_i = P_f = P_{ext}$ . Calcul de température de flamme (température maximale pour une réaction monobare adiabatique). Construction d'un cycle thermodynamique faisant apparaître une étape de réaction monobare et monotherme.

## 3 Révisions de première année : solutions aqueuses I (précipitation et acide/base)

Révisions de sup en autonomie :

- précipitation (critère d'apparition du précipité, précipitation successives ou simultanées, effet d'ion commun, redissolution)
- réactions acide/base : domaines de prédominance, calcul de pH par réaction prépondérante.

Quelques grandes techniques de titrage seront revues un peu plus tard (à l'occasion de TP ou de TD de révision). Elles ne figurent pas pour l'instant au programme de colle.

## 4 Application du second principe : sens d'évolution et équilibre, optimisation

En phase sèche (homogène gaz ou inhomogène) essentiellement.

Le cas des solutions aqueuses a été revu pour ce qui est des réactions de précipitation et acide/base.

La notion de taux de dissociation, ou taux d'avancement a été vue.

Questions de cours :

1. Réaction monobare modèle adiabatique : établir un cycle thermodynamique comportant une étape isotherme de réaction chimique et une étape d'évolution de la température de tous les constituants présent dans le milieu réactionnel. Calcul de température de flamme.
2. Conséquence du premier et du second principe de la thermodynamique pour l'évolution spontanée d'un système siège d'une réaction monotherme et monobare. Etablir

$$\Delta G = -T_0 S_{\text{créée}} \quad \text{ou} \quad dG = -T_0 \delta S_c$$

3. Justification du sens d'évolution d'un système chimique en fonction du signe de  $\Delta_r G$ , condition d'équilibre. Discussion en fonction de  $K^0(T)$  et  $Q_r$ . Loi de Guldberg et Waage.
4. Définition de la constante d'équilibre, du quotient de réaction, et expression de  $\Delta_r G$  en fonction de  $Q_r$  et  $K^0(T)$ .
5. Expression du quotient de réaction en fonction des  $x_i$ ,  $P_{tot}$ ,  $P^0$  et  $\Delta_r n_{\text{gaz}}$  pour un équilibre inhomogène comportant une ou plusieurs phases condensées pures et une phase gazeuse homogène.
6. Influence d'une augmentation (resp diminution) isobare de la température sur un équilibre. Énoncé et justification de la loi de modération.
7. Déplacement d'équilibre par modification de  $Q_r$ . Cas de la pression : énoncé et justification de l'influence d'une augmentation (resp diminution) isotherme de la pression sur un équilibre. Savoir faire le lien avec la loi de modération.

8. Loi d'Arrhenius, énergie d'activation influence de la température sur la constante de vitesse, rôle d'un catalyseur (cours PTSI).
9. Exprimer  $[A](t)$  et le temps de demi réaction pour des réactions d'ordre 0, 1 et 2 (cours PTSI)
10. Expliquer le principe de la méthode de dégénérescence de l'ordre. Expliquer quelle simplification permet la méthode du mélange stoechiométrique.

Prévision pour la semaine suivante : Chimie et Électrostatique