

## **Programme de colle**

**TSI2**  
**Semaine 15**  
**Du 19 au 23 janvier 2026**

---

### **Physique de sup :**

- **Induction**

### **Listes des questions de cours :**

1. Calculer la variation d'enthalpie libre à partir des potentiels chimiques pour déterminer si l'état d'un système est hors équilibre
2. Fournir la loi de Hess et calculer une enthalpie et une entropie standard de réaction dans le cas d'une transformation avec éventuellement un changement d'état, discuter des signes
3. Faire un bilan d'enthalpie pour en déduire l'énergie thermique cédée par un système chimique ou la température finale (température de flamme)
4. Exprimer un quotient de réaction à partir des activités et écrire une équation bilan sous forme formelle
5. Démontrer l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction du quotient de réaction et savoir en déduire la condition d'évolution de la réaction spontanée
6. Déterminer la composition finale d'un système avec ou sans rupture d'équilibre
7. Citer l'approximation d'Ellingham et utiliser la loi de Van't Hoff pour déterminer l'influence de la température sur le sens d'évolution de la réaction ou pour déterminer l'enthalpie de réaction par régression linéaire
8. Citer la loi de modération de Le Chatelier
9. Etudier la modification de  $Q_r$  par variation de  $P$  ou par variation de la composition du système

# Transfert thermique d'un système engagé dans une transformation chimique

## I. Grandeur standard de réaction

- A. La réaction
- B. Le potentiel chimique et l'enthalpie libre
- C. L'enthalpie et l'entropie standard de réaction
- D. L'état standard de référence d'un élément
- E. La réaction de formation d'un corps
- F. L'enthalpie standard de formation
- G. Entropie molaire standard
- H. Enthalpie libre standard de réaction
- I. La loi de Hess
- J. Approximation d'Ellingham et changement d'état

## II. Application du premier principe et effet thermique

- A. Conditions du réacteur monobare
- B. Conditions du réacteur monotherme
- C. Bilan d'enthalpie
- D. Transfert thermique en réacteur monobare monotherme
- E. Variation de température en réacteur adiabatique monobare

## Extrait du programme de TSI1

<b>Transformation chimique d'un système</b> Modélisation d'une transformation par une réaction chimique.	Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
Équation de réaction, constante thermodynamique d'équilibre.	<b>Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.</b>
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une réaction chimique unique : avancement, activité, quotient de réaction, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient de réaction. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Déterminer la composition chimique du 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.  <u>Capacité numérique</u> : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction chimique unique à partir des conditions initiales et de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre.

## Extrait du programme de TSI2

Dans la partie 5.1 « Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique », on adopte pour les potentiels chimiques une expression générale,  $\mu_i = \mu_{i\text{ref}} + RT\ln(a_i)$ , 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.

Seules des transformations physico-chimiques monobares sont envisagées. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température en dehors des changements d'états. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination, à une température donnée, de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre caractéristique d'une réaction, valeur qui était systématiquement donnée 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. Enfin, l'étude de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur l'évolution d'un système chimique et son état d'équilibre permet d'aborder la problématique de l'optimisation 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
<b>5.1. Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique.</b>	
Potentiel chimique dans les cas des modèles : - des gaz parfaits ; - d'un constituant en phase condensée pure ; - des solutions infiniment diluées.	Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.
Grandeur de réaction. État standard. Enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément, entropie molaire standard absolue. Loi de Hess.	Relier entre elles les enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction. Déterminer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie 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. Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : transfert thermique associé à une transformation physico-chimique monobare et monotherme ; variation de température associée à une transformation physico-chimique monobare et adiabatique.	Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée monobare et adiabatique. <b>Déterminer une enthalpie standard de réaction.</b>

# Equilibre chimique

- I. Constante d'équilibre thermodynamique
  - A. Quotient réaction
  - B. Evolution spontanée
  - C. Avancement dans l'état final
  - D. Relation de Van't Hoff
- II. Déplacement de l'équilibre et optimisation d'un procédé
  - A. Déplacement de l'équilibre
  - B. Loi de modération de Le Chatelier
  - C. Optimisation du processus

## Programme officiel

Critère d'évolution, critère d'équilibre dans le cas d'un système chimique dont l'évolution spontanée est modélisée par une seule réaction isotherme et isobare.	Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient réactionnel. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique à partir de l'enthalpie libre de réaction.
Enthalpie libre standard de réaction. Relation de van 't Hoff.	Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Exploiter la relation de van 't Hoff fournie dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.  <b>Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.</b>
Optimisation d'un procédé chimique : par modification de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre ; 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.  <u>Capacité numérique</u> : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.