

# PROGRAMME DE CHIMIE DE DEUXIEME ANNEE DE LA VOIE MATHÉMATIQUES PHYSIQUE

## I. THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES CHIMIQUES.

Le programme est développé en relation avec le programme de thermodynamique physique sur les changements d'états. On ne fait aucun autre développement sur l'enthalpie libre que ceux permettant d'établir l'expression de l'affinité chimique et de calculer les constantes d'équilibre à partir des grandeurs standard tabulées. L'affinité chimique est privilégiée pour énoncer la condition d'équilibre chimique et prévoir le sens des déplacements et ruptures d'équilibres chimiques.

Programme	Commentaires
<b>1. Enthalpie libre et potentiel chimique.</b>	
Définition de la fonction d'état enthalpie libre $G$ . Différentielle de $G$ pour un corps pur ou un mélange. Potentiel chimique.	<i>On se limite aux systèmes décrits par les variables <math>T, P</math> et <math>n_i</math>.</i>
Relation $G = \sum_i n_i \mu_i$ .	<i>La démonstration n'est pas exigible ; l'identité de Gibbs-Duhem est hors programme.</i>
Expression du potentiel chimique : - pour un gaz parfait ; - pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits ; - pour un corps pur condensé ; - pour les constituants d'un mélange condensé idéal ; - pour le solvant et les solutés d'une solution idéale.	<i>L'expression du potentiel chimique n'est établie que dans le cas du gaz parfait. Dans les autres cas, les expressions sont admises.</i>  <i>On néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur condensé, en cohérence avec les approximations faites dans le programme de Physique de première année.</i>
Potentiel chimique standard et activité.	<i>Aucune question ne peut porter sur la notion d'activité qui ne sert ici qu'à donner une forme unitaire à l'expression des potentiels chimiques.</i> <i>Les systèmes non idéaux sont hors programme, de même que la notion de coefficient d'activité. Les lois de Raoult et de Henry sont hors programme.</i>
Condition d'équilibre d'un constituant sous plusieurs phases.	<i>Cette étude est l'occasion de revoir le diagramme des états du corps pur qui a été vu dans le cours de Physique de première année. La formule de Clapeyron est citée mais elle ne peut être exigée ; sa démonstration est hors programme.</i>

## 2. Grandeurs standard.

### 2.1. Grandeurs standard relatives à un

### constituant.

Enthalpie molaire standard  $H^0_{\text{m}}$ .

Entropie molaire standard  $S^0_{\text{m}}$ .

Potentiel chimique standard  $\mu^0$ .

Capacité thermique molaire standard à pression constante  $C^0_{\text{p, m}}$ .

## 2.2. Grandeurs standard de réaction

Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ .

Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$ .

Entropie standard de réaction  $\Delta_r S^0$ .

Enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$ .

Enthalpie libre standard de formation  $\Delta_f G^0$ .

Relations entre ces grandeurs :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0.$$

$$\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^0}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

Variations de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  avec la température.

Discontinuités de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  lors du changement d'état physique d'une espèce figurant dans l'équation de réaction.

*Les définitions des enthalpies standard de dissociation de liaison, d'ionisation, d'attachement électronique et réticulaire sont hors programme.*

*On fait le lien entre le signe de  $\Delta_r S^0$  et celui de la somme des nombres stoechiométriques algébriques des espèces gazeuses.*

*Les calculs se limitent au cas où les  $C^0_{\text{p, m}}$  sont indépendantes de la température.*

### 3. Affinité chimique ; évolution et équilibre chimique.

#### 3.1 Affinité chimique.

Définition ; relation  $A = - \sum_i n_i \mu_i = - \Delta_r G$ .

Critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système :  $A dx > 0$ .

Expression de l'affinité chimique en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction et du quotient réactionnel  $Q$ .

*L'évolution spontanée du système s'accompagne d'une création d'entropie.*

On peut se limiter à la relation :  $A = A^0 - RT \ln Q$ .

#### 3.2 Condition d'équilibre chimique.

Condition d'équilibre chimique :  $A = 0$ .

Relation de Guldberg et Waage (dite loi d'action des masses).

Constante d'équilibre thermodynamique  $K^0$ .

Variation de la constante d'équilibre  $K^0$  avec la température : relation de Van 't Hoff.

*Par définition de  $K^0$ ,  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$ .*

*On justifie la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système : «  $Q$  évolue vers  $K^0$  ».*

#### 3.3. Lois de déplacement des équilibres

Influence de la température à pression constante : loi de Van 't Hoff.

Influence de la pression à température constante : loi de Le Châtelier.

*On insiste sur la distinction entre déplacement et rupture d'équilibre. La règle des phases de Gibbs est hors programme.*

*L'effet de l'introduction d'un constituant actif ou inerte ne donne pas lieu à une étude systématique.*

### 4. Equilibre entre phases dans le cas de mélanges binaires .

Equilibre liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme dans les seuls cas de miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.

*On présente les cas d'azéotropie et d'hétéroazéotropie.*

*Cette étude est complétée en travaux pratiques par le tracé d'un diagramme binaire liquide-vapeur.*

## II. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION.

On insiste davantage sur l'utilisation des diagrammes que sur le détail de leur construction.

Lors des épreuves, on fournira aux candidats les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.

On utilise qualitativement les courbes intensité-potentiel sans faire appel à la théorie cinétique des réactions électrochimiques.

Lors de l'étude de la corrosion, il est intéressant de montrer, sur quelques exemples très simples, comment on choisit un matériau en fonction des besoins (propriétés d'usage).

Programme	Commentaires
<b>1. Oxydo-réduction en phase « sèche »</b>	
Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham.	
<b>2. Oxydo-réduction en solution aqueuse</b>	
Relation entre la force électromotrice (f.é.m.) d'une pile et l'affinité de la réaction associée.	<i>Cette relation est donnée sans démonstration.</i>
Construction des diagrammes potentiel - pH de l'eau et du fer.	<i>La construction <b>complète</b> de tout autre diagramme potentiel - pH ne peut être exigée.</i>
Utilisation des diagrammes potentiel - pH.	
<b>3. Phénomènes de corrosion</b>	
Utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer.	<i>Cette étude est l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer en s'aidant des diagrammes potentiel - pH et des courbes intensité-potentiel. On présente diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozingage)..</i>

## TRAVAUX PRATIQUES

L'utilisation d'un ordinateur, pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales ou pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évite des calculs répétitifs et favorise la représentation graphique des résultats. On peut ainsi faire varier les conditions d'expérimentation, montrer l'influence de certains paramètres et renforcer le lien entre les modèles mis en jeu par la théorie et les travaux expérimentaux.

La méthode de régression linéaire est exploitée sur ordinateur ou calculatrice.

L'utilisation de logiciels de simulation permet de compléter les études expérimentales. La simulation n'a d'intérêt que dans la mesure où elle est confrontée à l'expérience.

Aucune connaissance spécifique sur les appareils (réglage, standardisation) et sur la constitution des électrodes utilisées n'est exigible. En particulier, le principe et la description de l'électrode indicatrice du pH et de l'électrode de référence sont hors programme.

Les thèmes étudiés en seconde année reprennent ceux abordés en première année en les approfondissant. On étudie en outre les deux thèmes suivants :

Tracé d'un diagramme binaire.

Diagrammes potentiel - pH.

## **Annexe : matériel et supports logiciels**

Cette liste explicite le matériel et les outils logiciels qui permettent la mise en œuvre du programme.

Matériel :

PH-mètre

Millivoltmètre

Électrode indicatrice du pH

Électrodes d'argent et de platine

Électrode de référence

Conductimètre

Spectrophotomètre visible

Bain thermostatique

Verrerie courante de laboratoire

Balance électronique

Ordinateur

Carte d'acquisition

Outils logiciels

Base de données sur la classification périodique

Logiciel de visualisation de modèles cristallins

Logiciel de simulation de réactions chimiques en solution aqueuses

Outils de régression linéaire et de modélisation