

Semaine de colle 1

16 au 21 septembre

CHIMIE

CINETIQUE CHIMIQUE

Révision de première année (cours et exercices)

- Cinétique formelle (méthode intégral, différentielle, temps de demi-réaction)
- Utilisation de données expérimentales (P , σ , A , α)
- Mécanismes réactionnels (étapes élémentaires, Van't Hoff, réactions par stades, AECD, pré équilibre rapide)

Mécanismes réactionnels (cours et exercices d'application directe)

- Réactions en chaîne
 - Différentes phases
 - Obtention du bilan principal et mineur
 - Approximation des chaînes longues
- Catalyse
 - Différents types de catalyse
 - Catalyse enzymatique
 - Cycle catalytique

Traitement cinétique des réactions complexes (cours et exercices d'application directe)

- Approche numérique pour justifier AECD, prééquilibre rapide.
- AEQS

POINTS D'ATTENTION SUR LES NOUVEAUX PROGRAMMES

Cinétique chimique

- La présence d'inhibiteur dans la catalyse enzymatique apparaît clairement au programme de BCPST1.
- En ce qui concerne les cycles catalytiques, aucun nom d'étape (addition oxydante, élimination réductrice) n'est exigible. Il s'agit juste de reconnaître le catalyseur et le précurseur de catalyseur et d'être capable d'écrire le bilan associé à un cycle catalytique.

TP

Mesure du pH.

PHYSIQUE

THERMODYNAMIQUE

Révision de première année (cours et exercices)

- Equation d'état.
- Changements d'état : diagramme (P,V), (P,T).
- 1^{er} principe avec énergie interne ou enthalpie.
- Calorimétrie.
- Premier principe en système ouvert.
- Etude de machines thermiques par une approche système fermé ou système ouvert :
 - Inégalité de Clausius (démontrée cette année et à savoir démontrer dorénavant)
 - Moteur, pompe à chaleur, machine frigorifique dithermes.

Second principe de la thermodynamique (cours et exercices d'application directe)

- Enoncé.
- Propriétés fonction d'état entropie.
- 1^{ère} et 2^{ème} identités thermodynamiques.
- Expression de la variation d'entropie pour un GP et une phase condensée (à rappeler ou alors c'est l'objet de l'exercice).
- Applications :
 - Lois de Laplace (non exigibles)
 - Inégalité de Clausius (exigible)
- Entropie statistique et sens physique de l'entropie.

POINTS D'ATTENTION SUR LES NOUVEAUX PROGRAMMES

- Le théorème des moments en diagramme (P,v) n'est plus au programme.
- Le modèle du gaz de Van der Waals n'est plus présenté.
- Les lois de Laplace ne sont plus au programme même s'il est tout à fait possible qu'on vous les fasse redémontrer pour les utiliser.
- L'entropie passe en deuxième année. En toute rigueur, si l'on s'en tient au programme, on devra vous redonner à chaque fois l'expression de l'entropie associée (gaz parfait, phase condensée idéale...). Cependant les identités thermodynamiques sont au programme et vous avez tout pour les redémontrer.
- L'inégalité de Clausius demeure au programme, sa démonstration est passée en seconde année.
- Les diagrammes (T,S) sont explicitement hors-programme.

TD

Mardi 16 septembre

- Correction des exercices 1, 2 et 4 de Th1 (entropie) (14h-15h)
- Correction des exercices 1, 2 et 4 de Th1 (entropie) (15h-16h)

Vendredi 20 septembre

- Correction des exercices 3, 5 et 7 de Cinétique chimique (Cin1 et 2)

Cinétique chimique

C.6 Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

L'étude des mécanismes réactionnels, limitée en première année au cas présentant une étape cinétiquement déterminante et/ou un équilibre préétabli, est poursuivie en deuxième année avec l'approximation de l'état quasi-stationnaire, ce qui permet d'aborder des mécanismes plus complexes, par stades ou en chaîne. L'objectif est d'établir des lois de vitesse à

partir des mécanismes, et de les confronter aux lois expérimentales pour valider ou invalider les mécanismes proposés. D'autres méthodes de validation de mécanismes pourront être présentées aux étudiants.

L'usage d'un langage de programmation, pour résoudre des équations différentielles, permet de mettre en évidence les conditions d'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire, et les situations de contrôle thermodynamique ou de contrôle cinétique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mécanismes par stades. Mécanismes en chaîne : étapes d'initiation, de transfert, maillon de chaîne, étape de rupture de chaîne.	Reconnaître un mécanisme par stades ou un mécanisme en chaîne. Identifier la nature des actes élémentaires dans un mécanisme en chaîne. Associer le maillon de chaîne et l'équation de la réaction modélisée par le mécanisme réactionnel.
Modélisation d'une transformation catalysée : cycle catalytique.	Reconnaître un catalyseur ou un précurseur de catalyseur dans un cycle catalytique fourni. Écrire les équations des actes élémentaires d'un cycle catalytique fourni. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation catalysée à partir du mécanisme présenté sous forme d'un cycle catalytique.
Modélisation microscopique d'une transformation par deux actes élémentaires successifs. Traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide, approximation de l'état quasi-stationnaire.	Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, tracer, dans le cas de deux actes élémentaires successifs, l'évolution des concentrations par résolution numérique du système d'équations différentielles et mettre en évidence les conditions d'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Reconnaître, à partir d'informations fournies, les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, de l'approximation du pré-équilibre rapide et de l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Établir une loi de vitesse à partir d'un mécanisme réactionnel et la confronter à la loi de vitesse obtenue expérimentalement. Établir la loi de vitesse d'une réaction pour tester un mécanisme réactionnel.

Thermodynamique

E.5 Second principe de la thermodynamique

L'étude du second principe de la thermodynamique s'inscrit dans la continuité du programme de thermodynamique de première année. La fonction d'état entropie est systématiquement donnée et sa construction n'est pas une capacité visée. On cite, sans développement quantitatif, son interprétation en termes de désordre statistique, c'est-à-dire de perte d'information sur la connaissance de l'état microscopique d'un système, de façon à faciliter une interprétation intuitive des bilans d'entropie. Le professeur peut profiter de cette partie pour donner une assise à l'inégalité de Clausius, admise en première année. Les diagrammes (T, s) sont explicitement hors programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonction d'état entropie; entropie massique et entropie molaire.	Interpréter qualitativement une augmentation de l'entropie d'un système isolé comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.
Entropie d'un gaz parfait, d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Exploiter l'expression fournie de la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.
Second principe de la thermodynamique pour un système fermé. Entropie échangée, entropie créée, bilan d'entropie.	Formuler un bilan d'entropie sous forme infinitésimale ou intégrale. Associer la création d'entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation.