Semaine de colle 2

23 au 28 septembre

CHIMIE

CINETIQUE CHIMIQUE

Révision de première année (cours et exercices)

Mécanismes réactionnels (cours et exercices)

- 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)

- Approche numérique pour justifier AECD, prééquilibre rapide.
- AEQS
- Contrôle thermodynamique / cinétique

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 et d'absorbance.

PHYSIQUE

THERMODYNAMIQUE

Révision de première année (cours et exercices)

Second principe de la thermodynamique (cours et exercices)

- 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

Systemes fermés de composition variable (cours)

- Enthalpie libre et intérêt avec l'entropie créée.
- Identité thermodynamique associée.
- Evolution isotherme, isobare : G potentiel thermodynamique.
- Evolution spontanée pour un système divariant
- Potentiel chimique.
 - Définition, expression en fonction des dérivées partielles des différentes fonctions d'état, intérêt pour l'étude de l'évolution isobare isotherme d'un système en réaction chimique ($\sum \mu_i dn_i < 0$).
 - Les différentes expressions des potentiels chimiques (GP, mélange idéal...) seront vues en thermochimie.
 - Application au changement de phase, notion de variété allotropique.
- Etude des changements d'état.
 - Variation des fonctions d'état au cours d'un changement d'état, enthalpie molaire et massique de changement d'état, chaleur latente de changement d'état, travail et chaleur reçus.
 - Application : formule de Clapeyron (démonstration à guider).

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...)
- L'inégalité de Clausius demeure au programme, sa démonstration est passée en seconde année.
- Les diagrammes (T,S) sont explicitement hors-programme.
- La relation de Gibbs-Helmholtz n'est plus au programme.

TD

Cours cette semaine.

PROGRAMME DE COMPOSITION DU SAMEDI 30 SEPTEMBRE

CHIMIE (1H30)

Toute la cinétique chimique.

PHYSIQUE (1H30)

Toute la thermodynamique sauf le chapitre Thermo2 sur G.

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.
Sélectivité d'une transformation modélisée par deux réactions : contrôle thermodynamique et contrôle cinétique.	Reconnaître à partir de données expérimentales, les paramètres qui favorisent un contrôle cinétique ou un contrôle thermodynamique. Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, à l'aide d'un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps et mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

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.

E.6 Description des systèmes fermés de composition variable

Le critère d'évolution spontanée d'un système physico-chimique, admis en première année, est démontré à partir du second principe de la thermodynamique. On adopte, pour les potentiels chimiques, l'expression générale suivante :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\text{éf}}(T, P) + RT \ln(a_i)$$

qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'établissement de cette relation est strictement hors programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie libre.	Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes. Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre.
Identité thermodynamique pour la fonction d'état G . Potentiel chimique.	Relier les grandeurs V , S et μ aux dérivées partielles de $G(T, P, n)$.
Condition d'équilibre thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.
Identité d'Euler.	Exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques.
Activité d'un constituant et potentiel chimique dans les cas modèles : — des gaz parfaits : $\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{\text{g}}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^{\circ}}\right)$; — des constituants en mélange idéal en phase condensée : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{éf}}(T, P) + RT \ln(x_i)$; — des solutés infiniment dilués : $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\text{éf}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right)$ pour les solutés et $\mu_i(T, P) = \mu_i^{\text{éf}}(T, P)$ pour le solvant.	Exprimer l'activité d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution infiniment diluée. Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique. Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.).
Influence de la pression sur $\mu_i^{\text{éf}}$ pour des constituants en phase condensée. Osmose, pression osmotique, loi de van't Hoff.	Interpréter qualitativement le sens de transfert du solvant dans un processus osmotique en termes de potentiel chimique, la relation donnant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression étant fournie. Exploiter la loi de van't Hoff, son expression étant fournie.