

# Programme de Chimie 1<sup>ère</sup> année

## Section MP

# TABLE DES MATIÈRES

Volume horaire -----	3
Table Approches documentaires -----	4
Table travaux pratiques -----	4
Avant-propos -----	5
Formation disciplinaire -----	5
Formation expérimentale -----	5
Approches documentaires -----	5
<i>Recommandations</i> -----	5
Thème 1 : Structure de la matière : Atomistique -----	6
Chapitre 1 : Structure de l'atome -----	7
Chapitre 2 : Tableau périodique -----	11
Chapitre 3 : Liaisons chimiques et solvants -----	12
Thème 2 : Thermodynamique -----	14
Chapitre 4 : Introduction à la thermodynamique chimique-Notions, principes et applications -----	15
Chapitre 5 : Équilibres chimiques -----	25
Thème 3 : Cinétique chimique -----	30
Chapitre 6 : Cinétique chimique -----	31
Annexe bibliographique -----	34

# VOLUME HORAIRE

## SECTIONS MP1-T1

Volume horaire hebdomadaire	C	TD	TP	Coefficient
3H	2h	30min	30min	4

## Découpage horaire

Thème	Chapitre	semaine	Cours/h	TD/h	C+TD/h	Semestre
<b>Atomistique</b>	1. Structure de l'atome	<b>4</b>	8	2	10	Semestre 1
	2. Tableau périodique	<b>3</b>	6	1,5	7,5	
	3. Liaisons chimiques et solvants	<b>3</b>	6	1,5	7,5	
<b>Thermodynamique Chimique</b>	4. Introduction à la thermodynamique chimique-Notions, principes et applications-	<b>4</b>	8	2	10	Semestre 2
		<b>6</b>	12	3	15	
	5. Équilibres chimiques	<b>5</b>	10	2,5	12,5	
<b>Cinétique chimique</b>	6. Cinétique chimique	<b>3</b>	6	1,5	7,5	
<b>Total</b>		<b>28</b>	<b>56</b>	<b>14</b>	<b>70</b>	

## TABLE APPROCHES DOCUMENTAIRES

APPROCHE DOC. 1 : IMPORTANCE DES BASES DE DONNÉES THERMODYNAMIQUES DES GRANDEURS STANDARD DANS LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES.	24
APPROCHE DOC. 2 : ÉLABORATIONS DE LA FONTE OU DU ZINC.	25

## TABLE TRAVAUX PRATIQUES

TP 1: Détermination expérimentale de la chaleur par calorimétrie.	16
TP 2 : Dosage acido-basique suivi simultanément par virage d'un indicateur coloré et par pH-métrie.	27
TP 3 : Dosage acido-basique suivi par conductimétrie.	27
TP 4 : Solutions tampons : définition, préparation et composition, notion du pouvoir tampon et intérêt.	27
TP 5 : Détermination de la constante de dissociation d'un complexe (e.g. $Ag(NH_3)_2^+$ ).	27
TP 6 : Détermination expérimentale de la solubilité de substances ionique - Effet de la nature du cation (ou de l'anion), effet de la température et/ou effet du pH.	27
TP 7 : Dosages d'oxydoréduction : volumétrique et potentiométrique.	29
TP 8 : Détermination de l'ordre d'une réaction chimique et/ou Détermination de l'énergie d'Arrhenius.	33

## AVANT-PROPOS

Les programmes de chimie des classes préparatoires sont organisés comme suit :

### **Formation disciplinaire**

Les programmes définissent les objectifs de l'enseignement et décrivent les connaissances et les capacités exigibles des étudiants ; ils précisent aussi certains points de terminologie et certaines notations. Ils fixent clairement les limites à respecter tant au niveau de l'enseignement que des épreuves d'évaluation.

Dans chaque semestre, le programme est décliné en chapitres, chaque chapitre comporte un texte présenté en trois colonnes : à gauche figurent les contenus du programme ; au milieu les capacités exigibles des étudiants et à droite les commentaires dans les quelles on précise quelques notations, définitions, activités proposées pour illustrer les différentes notions du programme et les limites du programme.

Les parties indiquées dans la colonne de droite comme étant « hors programme », ne doivent pas être traitées et ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

L'enseignant conduit en toute liberté, dans le respect de la cohérence de la formation globale, l'organisation de son enseignement et le choix de ses méthodes. En particulier, la chronologie retenue dans la présentation des différents chapitres de chaque semestre ne doit pas être interprétée comme un modèle de progression. Cependant, la progression retenue au cours d'un semestre doit respecter les objectifs de l'enseignement dispensé au cours de cette période.

### **Formation expérimentale**

L'approche expérimentale est censée développer chez l'étudiant des capacités expérimentales, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. Dans l'approche expérimentale, le travail ne se limite pas uniquement à la réalisation d'une série de manipulations, mais doit accorder une grande importance à l'analyse et à la réflexion sur les phénomènes étudiés.

L'outil informatique est un moyen très commode pour étudier l'influence de la variation de certains paramètres sur l'évolution d'un phénomène dans le cadre d'un modèle donné. Cependant, pour concentrer tout l'effort sur la chimie, aucune connaissance approfondie du matériel informatique ou des logiciels utilisés ne doit être exigée. Dans le même ordre d'idée, si la rédaction d'un compte-rendu est une activité primordiale, elle ne doit pas prendre une importance excessive par rapport au travail expérimental proprement dit.

La liste des TP proposée est à titre indicatif. Le contenu et la progression des TP seraient adapté aux conditions de chaque établissement. Des connaissances de bases d'ordre expérimentales tels que (verreries usuelles, montages de dosages volumétrique, préparation des solutions titrées,... les techniques de base de séparation et de purification en chimie organique) peuvent faire l'objet d'évaluation.

### **Approches documentaires**

La démarche documentaire avec différents outils permet de développer chez l'apprenant une meilleure maîtrise de l'information. Parmi les objectifs de cette approche, on peut citer : savoir rechercher (méthodologie), utiliser et traiter (réflexion) et communiquer l'information. Elle permet aussi d'habituer l'étudiant à se cultiver et à être un apprenant à vie.

Le contenu des approches documentaires ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

### **Recommandations**

Afin d'homogénéiser les notations utilisées par les enseignants. On propose d'adopter les recommandations de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) pour tout ce qui est conventions de vocabulaire ou d'écriture. Des préconisations et des suggestions sont proposées, mais il ne s'agit en aucun cas de prescriptions qui entravent la liberté pédagogique de l'enseignant dans le cadre général du programme.

## THÈME 1 : STRUCTURE DE LA MATIÈRE : ATOMISTIQUE

Ce thème donne une description microscopique de la matière à l'aide de modèles simples pour la constitution des atomes, des ions et des molécules. L'étude de la classification périodique des éléments est un outil essentiel de la chimie qui nous permet par la suite de tirer des informations, de prévoir la réactivité des corps simples et de déterminer la nature de la liaison chimique. La géométrie des molécules est déterminée par le modèle de Gillespie. L'étude des interactions intermoléculaires constitue essentiellement un support à l'interprétation des propriétés physico-chimiques. Cette partie du programme, dont le contenu s'articule entre la modélisation (approche conceptuelle) et le réel (approche expérimentale), est une occasion à l'étudiant pour apprendre à modéliser et à valider d'une manière autonome pour une meilleure compréhension des phénomènes chimiques, souvent complexes.

## Chapitre 1 : Structure de l'atome

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1.1. Préambule</b> ✓ Constituants de l'atome et leurs caractéristiques (charge, masse et taille).		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Les structures de l'atome et du noyau ont été vues dans les classes antérieures ; elles sont rappelées sommairement.</li> <li>❖ L'usage d'un vocabulaire précis est indispensable : élément, atome, corps simple, corps composé, corps pur, espèce chimique, entité chimique.</li> </ul>
✓ L'électron autour du noyau : modèle de Bohr		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se limiter à énoncer les postulats de Bohr.</li> <li>❖ Ce modèle est introduit brièvement et ne fera pas l'objet d'application.</li> <li>❖ Les expressions de l'énergie pour un système monoélectronique (atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes) et du rayon sont données sans démonstration.</li> </ul>
<b>1.2. Atome selon le modèle quantique</b>		
1.2.1. Dualité onde-corpuscule		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Évoquer que la nature quantique de la matière entraîne l'équivalence entre des propriétés ondulatoires et corpusculaires (De Broglie).</li> </ul>
1.2.2. Théorème d'incertitude	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Retenir que le théorème d'incertitude d'Heisenberg ne s'applique que pour un corpuscule.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Le principe d'incertitude (ou Théorème d'indétermination) de Heisenberg est énoncé pour rappeler que, pour un corpuscule en mouvement, on ne peut pas connaître simultanément sa position et sa vitesse avec une précision supérieure à un certain seuil.</li> <li>❖ Le terme « <b>incertitude</b> » est le terme historique pour ce principe. Le nom de « <b>théorème d'indétermination</b> » est recommandé</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1.2.3. La Fonction d'onde ( $\Psi$ )		
a) Équation de Schrödinger	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Reconnaître chaque terme de l'équation de Schrödinger.</li> <li>➤ Savoir que résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher l'ensemble des couples (<math>\Psi_i, E_i</math>) où <math>\Psi_i</math> : fonction propre, <math>E_i</math> : valeur propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Définir brièvement chaque terme de l'équation de Schrödinger.</li> <li>❖ <b>L'équation de Schrödinger</b> décrit l'évolution dans le temps du comportement ondulatoire d'une particule massive non relativiste et notamment l'électron.</li> </ul>
b) Propriétés de la fonction propre		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Les solutions de cette équation (<math>\Psi</math>) permettent d'accéder à l'énergie de la particule considérée et à la probabilité de son existence dans un point de l'espace à un instant donné.</li> <li>❖ La résolution mathématique est hors programme.</li> <li>❖ On se limite à interpréter <math> \psi ^2 = \frac{dP}{dV}</math> comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point.</li> <li>❖ La probabilité de présence de l'électron tend vers 0 lorsque R tend vers <math>\infty</math>.</li> </ul>
c) Solutions dégénérées		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ . Se limiter à la définition de la dégénérescence : deux fonctions propres dégénérées sont associées à la même valeur propre.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1.2.3. Système monoélectronique</b>		
a) Équation de Schrödinger		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Donner l'expression de l'énergie potentielle.</li> <li>❖ Présenter les coordonnées sphériques.</li> </ul>
b) Nombres quantiques : $n$ , $l$ et $m_l$	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Donner la signification de chaque nombre quantique.</li> </ul>	
c) Fonctions propres $\psi_{n,l,m_l}$		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Chaque fonction propre est caractérisée par un ensemble de trois nombres quantiques (<math>n</math>, <math>l</math>, <math>m_l</math>). Son énergie dépend du nombre quantique principal <math>n</math>.</li> </ul>
d) Nomenclature des fonctions propres		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ 1s, 2s, 2p</li> </ul>
e) Description et représentation graphique conventionnelle d'une fonction propre.	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Connaitre la forme de chaque fonction propre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On se limitera à la représentation des fonctions 1s, 2s, et 2p.</li> <li>❖ Les expressions mathématiques des fonctions d'onde peuvent-être données.</li> <li>❖ Ces expressions ne sont ni à établir ni à retenir.</li> </ul>
<b>1.2.4. Spin électronique (<math>m_s</math> ou <math>s</math>).</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Décrire l'état d'un électron (<math>n</math>, <math>l</math>, <math>m_l</math> et <math>s</math>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'électron d'un système monoélectronique est caractérisé par quatre nombres quantiques : <math>n</math>, <math>l</math>, <math>m_l</math>, <math>m_s</math></li> </ul>
<b>1.2.5. Les atomes polyélectroniques</b>		
a) L'approximation orbitale		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'orbitale atomique est une fonction d'onde monoélectronique <math>\chi</math> résultant de l'approximation orbitale (rigoureusement cette appellation n'est pas utilisée pour l'atome d'hydrogène où on parle simplement de fonction propre <math>\psi</math>).</li> </ul>
b) Nomenclature et propriétés des orbitales atomiques		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Adopter les mêmes nomenclature et propriétés que celles des fonctions propres d'un système monoélectronique.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
c) Configuration électronique d'un atome :	➤ Déterminer, à l'aide des règles de remplissage, la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental.	
<i>c.1) Règles de remplissage</i>		
- <i>Principe d'exclusion de Pauli</i>		
- <i>Règle de Klechkowsky</i>	➤ Connaître des exceptions à la règle de Klechkowsky, On se limitera aux anomalies associées aux orbitales « d » (Cr, Cu, <b>Rh</b> et Ag).	❖ L'énergie d'une orbitale atomique dépend des deux nombres quantiques $n$ et $l$ .
- <i>Règle de Hund</i>		❖ Conséquence : diamagnétisme, paramagnétisme.
<i>c.2) Électrons de cœur et électrons de valence</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Construire un schéma de remplissage des sous couches de valence et préciser le nombre des électrons de valence.</li> <li>➤ Prévoir la configuration électronique d'un ion monoatomique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pour les applications, les éléments traités doivent appartenir aux cinq premières périodes.</li> <li>❖ Les électrons d'une orbitale <math>(n-1) d</math> non saturée sont des électrons de valence. Les électrons d'une orbitale <math>(n-1) d</math> saturée sont des électrons de cœur.</li> <li>❖ Insister sur le fait que pour un ion monoatomique la valeur de numéro atomique <math>Z</math> ne change pas.</li> </ul>

## Chapitre 2 : Tableau périodique

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Architecture du tableau périodique : (Notions de : période, groupe et blocs).</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Localiser dans le tableau périodique les blocs : s, p, d et f.</li> <li>➤ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à sa configuration électronique.</li> <li>➤ Situer dans le tableau les alcalins, les alcalino-terreux, les chalcogènes, les halogènes et les gaz rares.</li> </ul>	❖ Critères actuels de la classification (Z et électrons de valence).
<b>2. Propriétés des éléments : Définition et évolution</b>		
2.1. Rayons atomique et ionique	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Comparer les propriétés des éléments selon leurs positions dans le tableau périodique.</li> </ul>	❖ Définir le rayon atomique comme étant le rayon d'une orbitale atomique appartenant à la couche de valence (le rayon de l'orbitale étant la distance noyau-électron pour laquelle la densité de probabilité radiale est maximale).
2.2. Énergie de la 1 <sup>ère</sup> ionisation et étude des ionisations successives		
2.3. Affinité et attachement électronique		
2.4. Électronégativité		❖ Signaler la présence de plusieurs échelles d'électronégativité et se limiter à l'étude de celle de Pauling.
2.5. Caractère oxydo-réducteur	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Relier les degrés d'oxydation d'un atome à sa structure de la couche de valence et son emplacement dans le tableau périodique.</li> <li>➤ Repérer les éléments à pouvoir réducteur (métaux) et ceux à pouvoir oxydant (<i>e.g.</i> les halogènes et les chalcogènes).</li> <li>➤ Reconnaître les métaux des non métaux et métaux de transition.</li> </ul>	

## Chapitre 3 : Liaisons chimiques et solvants

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Liaisons chimiques covalentes</b> <b>1.1. Modèle de Lewis :</b> - Liaison covalente localisée (simple ou multiple)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Présenter le modèle de Lewis et de la règle de l'octet.</li> <li>➤ Établir un ou des schémas de Lewis pour une entité donnée.</li> <li>➤ Identifier les écarts à la règle de l'octet.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Traiter les cas des molécules et des ions polyatomiques.</li> <li>❖ Se limiter à la liaison covalente localisée.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Donner les formes limites de résonance à partir d'exemples simples (<i>e.g.</i> O<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub>).</li> </ul>
<b>1.2. Géométrie d'un édifice moléculaire, Modèle VSEPR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Identifier et présenter les structures de types AX<sub>n</sub>E<sub>p</sub>, avec : n+p = 2 à 6.</li> <li>➤ Prévoir et interpréter les déformations angulaires (effets de l'électronégativité de l'atome central et des atomes périphériques, de la présence des doublets non liants et/ou de la liaison multiple) et leurs conséquences.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Présentation de la règle de Gillespie (répulsion des paires d'électrons de la couche de valence).</li> <li>❖ Utiliser la terminologie 'figure de répulsion' et 'géométrie de l'édifice'.</li> </ul>
<b>1.3. Polarité d'une molécule</b> -Polarité de la liaison		
- Moment dipolaire d'une molécule (Molécules polaires et apolaires)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Déterminer la direction et le sens du vecteur et la valeur du moment dipolaire d'une liaison et d'une molécule diatomiques.</li> <li>➤ Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Adopter le sens du vecteur moment dipolaire du pôle (-) au pôle (+).</li> <li>❖ Le calcul du pourcentage ionique d'une liaison covalente polarisée est hors programme.</li> <li>❖ Le calcul du moment dipolaire d'une molécule polyatomique n'est pas exigible.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<p><b>2. Solvant</b></p> <p><b>2.1. Les liaisons de faibles énergies</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Interactions de Van der Waals (de Keesom, de Debye et de London).</li> <li>- Liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires.</li> <li>- Effet du type de liaison sur quelques propriétés physiques des corps purs liquide, telles que la température de vaporisation.</li> </ul>	<p>➤ Corréler des propriétés physicochimiques (<math>T_{\text{fus}}</math>, <math>T_{\text{sub}}</math>, <math>T_{\text{évap}}</math>, ..) à la nature des interactions intervenantes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Mise en évidence de la présence de forces intermoléculaires qui augmentent quand la distance inter-particules (atomes, molécules ou édifices ioniques) diminue au cours d'un refroidissement ou une compression.</li> <li>❖ Les notions de la polarisabilité, des moments dipolaires, induit et instantané et les définitions des forces de Van der Waals sont données d'une manière succincte.</li> <li>❖ Les expressions des énergies et leurs ordres de grandeurs sont donnés à titre indicatif ; ils ne sont pas à retenir.</li> </ul>
<p><b>2.2. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.</b></p> <p><b>2.2.1. Définitions : solvant-soluté-dissolution</b></p>		
<p><b>2.2.2. Caractéristiques des solvants moléculaires.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Permittivité relative (pouvoir dissociant),</i></li> <li>- <i>Solvants portique et aprotique</i></li> <li>- <i>Solvants polaire et apolaire,</i></li> </ul>		
<p><b>2.2.3. Solubilisation et solubilité.</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Interpréter la miscibilité ou la non- miscibilité de deux solvants.</li> <li>➤ Justifier et proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée.</li> </ul>	

## THÈME 2 : THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique s'intéresse aux différentes formes d'énergie, en particulier, aux transformations entre chaleur et travail. Elle est construite à partir de principes, en définissant ses lois et ses objets. La thermochimie et la thermodynamique de l'équilibre sont des disciplines essentielles pour l'ingénieur. Elles ont des applications dans tous les domaines industriels.

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Maîtriser les notions fondamentales de la thermodynamique et utiliser avec précision le langage approprié ;
- Décrire l'évolution et les échanges énergétiques d'un système lors d'une réaction chimique ;
- Prévoir l'évolution d'un équilibre chimique suite à une perturbation.
- Reconnaître les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'exprimer leurs constantes d'équilibres et d'en déduire les diagrammes de prédominance ou d'existence des espèces chimiques..

## Chapitre 4 : Introduction à la thermodynamique chimique-Notions, principes et applications-

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1- Principales définitions</b>		❖ Adopter les conventions actuelles de l'IUPAC.
<b>1.1. Thermodynamique et grandeurs thermodynamiques</b>		❖ Se limiter à signaler l'existence des grandeurs thermodynamiques.
<b>1.2. Systèmes</b>		
<b>1.2.1. Définitions</b>	➤ Définir, système ouvert, fermé et isolé.	
<b>1.2.2. Description de l'état d'un système</b>		❖ Précision de la nature chimique, l'état physique et la proportion de chaque constituant et les grandeurs thermodynamiques d'un système.
<i>a) Notions de phases physico-chimiques</i>		❖ Systèmes homogène et hétérogène, phases, mélange (une phase à plus qu'un constituant) et solution.
<i>b) Variables d'état (physiques et de composition)</i>	➤ Définir les variables d'état intensives (e.g. T, p, C <sub>i</sub> , x <sub>i</sub> et w <sub>i</sub> ) et extensives (e.g. n <sub>i</sub> , V).	❖ Fraction molaire (y <sub>i</sub> pour un constituant « i » d'une phase gazeuse et x <sub>i</sub> pour un constituant « i » d'une phase condensée). ❖ Fraction massique (w <sub>i</sub> <sup>φ</sup> pour un constituant « i » d'une phase φ). ❖ Pression partielle (p <sub>i</sub> si i est un gaz). ❖ Concentration molaire (C <sub>i</sub> , si i est un soluté).
<i>c) Équation d'état</i>	➤ Définir l'équation d'état. ➤ Différentier entre variables dépendantes et indépendantes.	❖ Donner l'expression $p \times V^s = n^s \times R \times T$ (loi des gaz parfaits) en tant qu'un exemple d'équation d'état. ❖ Insister sur l'importance des systèmes d'unités et sur l'utilisation des unités dans le système international (S.I.).

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1.2.3. Transformations d'un système	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir :               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Transformations physique, chimique, isochore, monotherme, monobare, isobare et isotherme.</li> <li>○ Transformation adiabatique.</li> <li>○ Transformations réversible et irréversible.</li> <li>○ État d'équilibre</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On se limite à définir l'état d'équilibre à l'échelle macroscopique (constance des caractéristiques) par opposition à un système en cours de transformation.</li> </ul>
1.2.4. Fonction d'état	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir la fonction d'état</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Expression différentielle d'une fonction d'état F qui dépend des variables d'état (x, y, z<sub>1</sub>, ..., z<sub>j</sub>), elle est continue sa différentielle est           <math display="block">dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} \times dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} \times dy + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial z_i}\right)_{x,y,z_{j \neq i}} \times dz_i</math> </li> </ul>
<b>2. Échanges d'énergie</b>		
2.1. Convention de signe		
2.2. Échange de chaleur	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Préciser l'origine de la chaleur (modifications au niveau des liaisons et interactions des états initial et final).</li> <li>➤ Définir les termes endothermique, exothermique et athermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Chaleurs de transformations à pression constante et à volume constant : Capacités calorifiques et chaleurs massiques (molaires) c<sub>p</sub> (C<sub>p</sub>) et c<sub>v</sub> (C<sub>v</sub>).</li> <li>❖ Chaleurs de transformations physiques (température constante).</li> </ul>
2.3. Échange de travail	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Distinguer le travail des transformations réversible et irréversible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On s'intéresse uniquement au travail volumique de compression et de décompression d'un gaz parfait (<math>\delta W = - p_{\text{ext}} dV</math>).</li> </ul>

*TP 1: Détermination expérimentale de la chaleur par calorimétrie.*

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>3. Premier principe de la thermodynamique</b>		
3.1. Notion d'énergie interne U 3.2. Énoncé du premier principe		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Le symbole <math>\Delta</math> désigne l'opérateur variation : <math display="block">\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}</math></li> <li>❖ Variation de l'énergie interne : <math>\Delta U = W + Q</math></li> <li>❖ Pour une évolution infinitésimale : <math>dU = \delta W + \delta Q</math></li> </ul>
<b>3.3. Applications du premier principe</b>		
3.3.1. Transformation isotherme	➤ Connaitre la loi de Joule.	❖ Énoncé uniquement la loi de Joule.
3.3.2. Transformation isochore		❖ $\Delta U = Q_v$
3.3.3. Transformation isobare - définition de l'enthalpie H		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'enthalpie : <math>H = U + p \times V</math></li> <li>❖ <math>\Delta H = Q_p</math></li> </ul>
3.3.4. Enthalpies de changements d'état physique		❖ Enthalpies de changements d'état d'un corps pur. $\Delta_{\text{vap}} H, \Delta_{\text{fus}} H$ et $\Delta_{\text{sub}} H$ .
<b>3.4. Applications à la réaction chimique</b>		❖
3.4.1. Avancement d'une réaction $\xi$		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Avancement : <math>\xi = \frac{n_i - n_i^{(0)}}{\nu_i}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>n_i^{(0)}</math> : quantité de matière initiale.</li> <li>• <math>\nu_i</math> : coefficients stœchiométriques comptés positivement pour les produits, négativement pour les réactifs.</li> </ul> </li> </ul>
3.4.2. Grandeurs de réaction $\Delta_r X$	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir une grandeur de réaction. <math display="block">\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,p}</math></li> <li>➤ Différencier entre la variation d'une grandeur : <math>\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}</math> et une grandeur de réaction : <math>\Delta_r X</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ La grandeur standard de réaction <math>\Delta_r X^\circ</math> <math display="block">\Delta_r X^\circ = \left( \frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p}</math></li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3.4.3. Relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$	➤ Établir la relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$	❖ Donner la relation entre les grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$
3.4.4. Grandeurs de formation d'un constituant		
a) Définition de la réaction de formation		
b) Enthalpie de formation		❖ Enthalpie standard de formation.
c) Détermination de l'enthalpie de réaction		
i) Détermination expérimentale : Calorimétrie		❖ Introduire brièvement la technique de calorimétrie ❖ La détermination expérimentale de l'enthalpie de la réaction est traitée en TP.
ii) Détermination par le calcul : loi de Hess	➤ Utiliser la loi de Hess. ➤ Élaborer un cycle.	❖ À partir des enthalpies standard de formation ou à partir d'un bilan d'autres réactions. ❖ La détermination de la température de flamme est à traiter en TD (cas d'une chambre de combustion).
α) Détermination à partir des enthalpies standard de formation	➤	❖
β) Détermination à partir des enthalpies de liaison	➤ Définir l'enthalpie de liaison	❖ Dissociation d'une liaison AB : Enthalpies standard de liaison $\Delta_{diss} H^\circ$ .
γ) Cycle de Born-Haber	➤ Déterminer l'enthalpie standard réticulaire d'un cristal ionique.	➤ Dissociation d'un solide ionique : Enthalpie réticulaire $\Delta_{ret} H^\circ$ . ➤ Ionisation d'une espèce : Enthalpie standard d'ionisation $\Delta_{ion} H^\circ$ . ➤ Attachement électronique d'une espèce. Enthalpie standard d'attachement électronique $\Delta_{att} H^\circ$ .
3.4.5. Influence de la température sur $\Delta_r H$ sans changement d'état physique (Loi de Kirchhoff) et avec un changement d'état physique.	➤ Utiliser la loi de Kirchhoff	

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>4. Deuxième principe de la thermodynamique</b>		
4.1. Définition de la fonction entropie (S)		
4.2. Énoncé du second principe		
4.3. Variation d'entropie d'un système subissant soit une transformation isotherme réversible d'un gaz parfait, soit une transformation isotherme irréversible d'un gaz parfait.		
4.4. Calcul de la variation d'entropie d'un corps pur		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Exprimer la variation de l'entropie d'un corps pur dans le cas : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ de la variation de température</li> <li>○ d'un changement d'état physique</li> </ul> <math>\Delta_{fus}S, \Delta_{vap}S</math> et <math>\Delta_{sub}S..</math> </li> </ul>
<b>5. Troisième principe de la thermodynamique</b>		
5.1. Énoncé du troisième principe		
5.2. Calcul de l'entropie absolue d'un corps donné à un état donné.		❖ Traiter le cas d'un corps à l'état gazeux.
<b>6- Enthalpie libre et potentiel chimique.</b>		
6.1. Définition de l'enthalpie libre G et intérêt de cette fonction.		
6.2. Expression différentielle, dG, pour un système de composition fixée : G(T,p)		$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \times dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \times dp$

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>6.3. Expression de la différentielle de G pour un mélange à N constituants</b>		Pour un mélange à N constituants : ..., j, ... $dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \times dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} \times dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \times dn_i$ Le troisième terme exprime la variation de G par rapport à la quantité de i, mélangée avec les constituants j dont les quantités sont maintenues constantes
<b>6.4. Potentiel chimique</b>		
<b>6.3.1. Définition du potentiel chimique d'une substance 'i' dans un mélange contenant N constituants.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ On définit le potentiel chimique du constituant "i" par : <math>\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}</math></li> <li>❖ On se limite à la définition du potentiel chimique d'un constituant 'i' donné : par rapport à l'enthalpie libre.</li> </ul> Préciser que $\mu_i(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ est une grandeur intensive caractéristique d'un constituant donné, à un état physique donnée, dans un mélange défini. Elle dépend de T, p et de la composition du système.
<b>6.4.2. Cas particulier d'un corps pur (i) dans une phase <math>\varphi</math>.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Potentiel chimique d'un corps pur est l'enthalpie libre molaire : <math>\mu^* = \left( \frac{G^*}{n} \right)</math></li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
6.4.3. Expressions de potentiel chimique d'un constituant ( $\mu_i$ ) et notion d'activité chimique (relative <sup>1</sup> )		Dans chaque cas, l'état standard est décrit et l'activité est énoncée ; son établissement est hors programme.
<i>a) état standard</i>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Toute grandeur X standard est notée avec un rond en exposant <math>X^\circ</math></li> <li>Pour tout état standard, la pression est fixée à la valeur de la pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math></li> </ul>
<i>b) L'activité chimique d'un constituant "i"</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir mélange idéal et mélange réel (non idéal) en tenant compte des interactions :</li> <li>➤ Définir l'activité relative par l'expression :  <math display="block">a_i = \gamma_i \times \Gamma_i</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>❑ <math>\gamma_i</math> désigne le coefficient d'activité. <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Dans le cas d'un mélange idéal <math>\gamma_i = 1</math>.</li> <li>○ Dans le cas d'un mélange non idéal : <math>\gamma_i \neq 1</math> (<b>à mentionner seulement</b>).</li> </ul> </li> <li>❑ <math>\Gamma_i</math> désigne une grandeur dépendant de la nature du constituant « i ».</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'activité chimique (relative) d'une substance est une grandeur non dimensionnée, notée <math>a_i</math> dont la valeur dépend de l'état physique de la substance "i" et de l'échelle de composition.</li> <li>❖ La notion du coefficient d'activité, sera présentée à l'occasion de l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires (2<sup>ème</sup> année).</li> <li>❖ Aucune question de cours ne peut porter sur la notion de coefficient d'activité.</li> </ul>
<i>c) Expression générale du potentiel chimique</i>		$\mu_i^\varphi = \mu_i^{\circ,\varphi}(T) + R \times T \times \ln(a_i)$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\mu_i^{\circ,\varphi}(T)</math> : est le potentiel standard du constituant i dans la phase <math>\varphi</math> : "i" pur sous <math>p^\circ</math>.</li> <li>• <math>a_i</math> : est l'activité relative de "i" dans la phase <math>\varphi</math>.</li> </ul>

<sup>1</sup>L'activité relative est définie comme le rapport entre l'activité absolue  $\lambda_i$  et l'activité absolue standard  $\lambda_i^\circ$  :  $a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^\circ}$ .

<b>Contenu</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>Commentaires</b>
<b><i>i) Gaz parfait pur</i></b>		❖ Activité : $a = \Gamma = \frac{p}{p^\circ}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• p : désigne la pression du gaz parfait pur.</li> <li>• <math>p^\circ</math> : pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math>.</li> </ul> ❖ Potentiel chimique : $\mu^{*,g}(T, p) = \mu^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$
<b><i>ii) Cas d'un constituant "i" dans un mélange de gaz parfaits</i></b>		❖ Activité : $a_i = \Gamma_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>p_i</math> : désigne la pression partielle de "i" dans le mélange gazeux.</li> <li>• <math>p^\circ</math> : pression de référence <math>p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math>.</li> </ul> Potentiel chimique : $\mu_i^g = \mu_i^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$
<b><i>iii) Corps condensé pur</i></b>		❖ Activité : $a = \Gamma = 1$ ❖ Potentiel chimique : $\mu^{*,cd} \approx \mu^{\circ,cd}(T)$
<b><i>iv) Cas d'un constituant "i" appartenant à un mélange liquide ou solide idéal</i></b>		❖ Activité : $a_i = \Gamma_i = x_i^{cd}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>x_i^{cd}</math> est la fraction molaire du constituant "i" dans le mélange (liquide ou solide).</li> </ul> ❖ Potentiel chimique : $\mu^{*,cd} = \mu^{\circ,cd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{cd})$

<b>Contenu</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>Commentaires</b>
<p>v) Cas particulier d'un soluté (B) dans une solution infiniment diluée et idéale d'un solvant A</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Activité : <math>a_B = \Gamma_B = \frac{C_B}{C^\circ}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_B</math> : désigne la concentration molaire de "B".</li> <li>• <math>C^\circ</math> est la concentration standard ou concentration de référence <math>C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1000 \text{ mol.m}^{-3}</math>.</li> </ul> </li> <li>❖ Potentiel chimique : <math>\mu_B = \mu_B^{\circ,\infty}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{C_B}{C^\circ}\right)</math></li> <li>❖ <math>\mu_B^{\circ,\infty}(T)</math> : est le potentiel standard de B ; il correspond à un état hypothétique où B est à la concentration <math>C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}</math>, dans une solution du solvant A, considérée idéale et infiniment (<math>\infty</math>) diluée, sous la pression standard (<math>p^\circ</math>).</li> </ul>
<p>6.4.4. Identité d'Euler</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pour un mélange à N constituants <math>G = \sum_i n_i \times \mu_i</math></li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>6.4. Applications à la réaction chimique</b>		
<b>6.4.1. Détermination de l'entropie de réaction</b>		$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \times S_i^\circ$
<b>6.4.2. Influence de la température sur <math>\Delta_r S</math> sans changement d'état physique (Loi de Kirchhoff) et avec un changement d'état physique.</b>	➤ Utiliser la loi de Kirchhoff.	
<b>6.4.3. Enthalpie libre de réaction</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Établir les conditions thermodynamiques de la spontanéité d'une transformation et de l'établissement d'un état d'équilibre dans un système fermé.</li> <li>❖ À signaler que l'affinité chimique <math>A = -\Delta_r G</math></li> </ul>
<b>6.4.3. Expressions de l'enthalpie libre d'une réaction <math>\Delta_r G</math></b>		❖
<i>a) En fonction de <math>\Delta_r H(T)</math> et <math>\Delta_r S(T)</math>.</i>		❖ $\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$
<i>b) En fonction des potentiels chimiques</i>		❖ $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \times \mu_i$
<i>c) En fonction des enthalpies libres de formation</i>		❖ $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \times \Delta_f G$

**APPROCHE DOC. 1 : IMPORTANCE DES BASES DE DONNÉES THERMODYNAMIQUES DES GRANDEURS STANDARD DANS LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES<sup>2</sup>.**

<sup>2</sup>Le but est de montrer comment la collecte des grandeurs thermodynamiques de référence permet d'accéder à des grandeurs thermochimiques telles que les enthalpies standard de réaction nécessaires à la conception de procédé.

## Chapitre 5 : Équilibres chimiques

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Notion de réaction totale et de réaction limitée</b>		
<b>2. Lois de Guldberg et de Waage (d'action de masse) et constante d'équilibre</b>		❖ Le produit réactionnel des activités sera symbolisé par : $\Pi = \prod_i a_i^{v_i}$
- Expression $\Delta_r G = \Delta_r G_T^\circ + R \times T \times \ln(\Pi)$		
- Relation entre $\Delta_r G_T^\circ$ et $K^\circ$		❖ Établir la relation $\Delta_r G_T^\circ = -R \times T \times \ln(K^\circ)$
- Variation de la constante d'équilibre avec la température : Loi de Vant' Hoff		
<b>3. Lois de déplacement des équilibres</b>		
3.1. Effet de la température 3.2. Effet de la pression totale		❖ Justifie qualitativement et quantitativement les effets de la variation de ces paramètres sur le déplacement de l'équilibre.
3.3. Effet de la composition : (Effet de l'ajout d'un constituant actif gazeux et de celui d'un gaz inerte et effet de l'ajout d'un soluté pour une réaction en phase aqueuse)		❖ Dans le cas d'un constituant gazeux actif ou inerte, étudier les effets à T et V constants et à T et p constantes

APPROCHE DOC. 2 : ÉLABORATIONS DE LA FONTE OU DU ZINC.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>4. Règle des phases : Calcul de la variance d'un système</b> 4.1. Définition		
4.2. Calcul de la variance	<p>➤ Calculer la variance dans le cas d'un équilibre chimique sans et avec une relation particulière et en présence ou non de gaz inerte.</p>	<p>❖ La règle des phases pour le calcul de la variance (F) est donnée, sans démonstration :</p> $F = C + 2 - \varphi - k - r$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• C : nombre de constituant(s) chimique(s),</li> <li>• 2 : facteurs physiques d'équilibre (p et T),  <math>\varphi</math> : nombre de phase(s),</li> <li>• k : nombre d'équilibre(s) chimique(s) linéairement indépendants</li> <li>• r : nombre de relation(s) imposée(s) entre des facteurs d'équilibre de composition.</li> </ul> <p>❖ Le calcul de la variance est effectué pour des systèmes homogènes et hétérogènes à l'état d'équilibre.</p> <p>❖ Ne pas traiter le cas des solutions ioniques.</p> <p>❖ Ne pas utiliser le terme variance réduite.</p> <p>❖ Utiliser le terme degré de liberté (à ne pas confondre avec la variance).</p> <p>❖ Calculer la variance dans le cas d'un équilibre chimique sans et avec une relation particulière et en présence ou non de gaz inerte.</p>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>5. Les équilibre en solution aqueuse</b>		
<b>5.1. Les couples acide-base de Brønsted</b>		
5.1.1. Les réactions entres acides et bases		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Réactions selon Brønsted, autoprotolyse de l'eau définition de <math>K_a</math>, <math>K_b</math> et <math>K_e</math>.</li> <li>❖ Rappel des notions de pH, <math>pK_a</math>, <math>pK_b</math> et <math>pK_e</math></li> <li>❖ L'ordre des <math>pK_a</math>, permet de prévoir le sens dans quel sens est l'avancée une réaction. (règle du gamma).</li> </ul>
<b>5.2. Les réactions de complexation dans l'eau</b>		
5.2.1. Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir un complexe métallique <math>ML_n</math> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• M atome ou ion positif métallique.</li> <li>• L : ligand</li> </ul> </li> </ul>	
5.2.2. Les réactions de dissociation et de formation des complexes		Réactions de formation et de dissociation des complexes dans l'eau et définir $K_D$ et $K_f$
<b>5.3. Les équilibres de solubilité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Définir la précipitation, équilibre de dissociation, solubilité, solution saturée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Rappeler les conditions de précipitation et de saturation.</li> <li>❖ Donner les expressions de <math>K_s</math> et de <math>s</math></li> </ul>

TP 2 : Dosage acido-basique suivi simultanément par virage d'un indicateur coloré et par pH-métrie.

TP 3 : Dosage acido-basique suivi par conductimétrie.

TP 4 : Solutions tampons : définition, préparation et composition, notion du pouvoir tampon et intérêt.

TP 5 : Détermination de la constante de dissociation d'un complexe (e.g.  $Ag(NH_3)_2^+$ ).

TP 6 : Détermination expérimentale de la solubilité de substances ionique - Effet de la nature du cation (ou de l'anion), effet de la température et/ou effet du pH.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>5.4. Les équilibres d'oxydoréduction</b>		❖ Rappeler les définitions liées à cette réaction : oxydation, réduction, oxydant, réducteur, couples d'oxydoréduction, degré d'oxydation et équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction.
<b>5.4.1. Les piles</b>		❖ Représenter, décrire et symboliser une pile.
a) Le potentiel d'électrode		❖ Le potentiel d'électrode E d'un couple redox Ox/red est par définition la différence du potentiel algébrique en circuit ouvert aux bornes de la pile constitué de l'électrode X étudiée et de l'électrode standard à hydrogène.
b) Prévion du sens d'une réaction redox à partir de l'échelle de E°		❖ Rappeler la condition sur les E° pour qu'une réaction d'oxydo-réduction soit favorisée : la règle du gamma
c) Expression de la force électromotrice d'une pile		❖ $f.e.m. = \Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$
d) Relation entre l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction et la f.e.m. de la pile correspondante.		❖ Donner la relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta E$ : $\Delta_r G = -n \times F \times \Delta E$
e) Formule de Nernst		❖ Établir la relation : $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \times T}{n \times F} \times \text{Ln} \left( \prod_i a_i^{v_i} \right)$ ❖ Dédire la relation du potentiel d'un couple : $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{R \times T}{n \times F} \times \text{Ln} \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$
f) Calcul d'un potentiel standard inconnu		Introduire la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et E° pour un couple redox : Dans le sens de la réduction : $\Delta_r G^\circ = -n \times F \times E^\circ$

<b>Contenu</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>Commentaires</b>
<b>5.4.2. Facteurs influençant les équilibres d'oxydo-réduction</b>		
a) Influence du pH		
b) Influence de la complexation		
c) Influence de la précipitation		

*TP 7 : Dosages d'oxydoréduction : volumétrique et potentiométrique.*

## THÈME3 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

L'objectif de cet enseignement est de permettre à l'étudiant d'acquérir les éléments de base de la cinétique, seule discipline basée exclusivement sur les données expérimentales indispensable à la maîtrise des techniques et méthodes d'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique.

Cette science permet de manipuler la notion des temps associée à une réaction.

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit savoir :

- modéliser ou simplifier un problème complexe ;
- utiliser différents outils graphique, numérique, analytique ;
- repérer les informations ou les paramètres importants pour la résolution d'un problème.

## Chapitre 6 : Cinétique chimique

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>1. Introduction</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Rappel de :               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Relation entre la thermodynamique et la cinétique.</li> <li>○ Processus rapide, lent et instantané.</li> <li>○ Durée liée à une transformation donnée.</li> <li>○ Avancement d'une réaction (définition et bilan de matière).</li> </ul> </li> </ul>
<b>2. Cinétique formelle</b>		
<b>2.1. Notion de vitesses en cinétique chimique</b>		
<b>2.1.1. Expressions des vitesses</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Vitesse de formation (<math>v_f</math>) et vitesse de disparition d'une espèce chimique (<math>v_d</math>).</i></li> <li>- <i>Vitesse moyenne.</i></li> <li>- <i>Vitesse instantanée.</i></li> <li>- <i>Vitesse de réaction.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Exprimer la vitesse de formation ou de disparition d'un constituant.</li> <li>➤ Définir la vitesse volumique de réaction pour un système fermé</li> <li>➤ Relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse de formation ou à la vitesse de disparition d'un constituant. <math>v = k \times [A]^{m_A} \times [B]^{m_B}</math></li> </ul>	
<b>2.1.2. Notion de temps de demi-réaction <math>t_{1/2}</math></b>		
<b>2.2. Détermination expérimentale de l'ordre global et/ou des ordres partiels</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pour les méthodes expérimentales :               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se limiter à une présentation brève de quelques méthodes chimiques (dosage volumétrique) et physiques (conductimétrie, mesure d'absorbance dans le visible, pH-métrie).</li> <li>• Citer les contraintes de ces méthodes.</li> </ul> </li> <li>❖ Le principe et la procédure feront l'objet d'une séance de TP.</li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>2.3. Facteurs cinétiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Connaître les concepts nécessaires à l'étude cinétique d'une réaction chimique.</li> <li>➤ Connaître les différents facteurs cinétiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température et catalyseur).</li> </ul>
<b>2.4. Loi de vitesse</b> Ordre d'une réaction, Constante de vitesse		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ <math>v = k \times [A]^{m_A} \times [B]^{m_B}</math> : avec :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- ordre partiel par rapport à un réactif : donnée i : <math>m_i</math> (ou <math>n_i</math>),</li> <li>- ordre globale de la réaction : <math>m</math> (ou <math>n</math>),</li> <li>- <math>k</math> : constante de vitesse.</li> </ul> </li> </ul>
<b>2.5. Influence de la température sur les constantes de vitesse</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Relation entre la constante de vitesse et la température : Loi empirique d'Arrhenius</li> <li>- Énergie d'activation.</li> <li>- Complexe activé.</li> <li>- Profil énergétique Complexe activé.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Connaître la loi d'Arrhenius et savoir l'utiliser.</li> </ul>	
<b>2.6. Méthodes expérimentales de la détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ L'étude concerne des réactions de type :               <math display="block">a A + b B \rightarrow c C + d D</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lois de vitesse :                   <math display="block">v = k \times [A]^{n_A} \times [B]^{n_B}</math> : équation à 3 inconnues : <math>k</math>, <math>n_A</math> et <math>n_B</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Les ordres <math>m</math> et <math>n</math> sont : 0, 1 ou 2.</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
<b>2.6.1. Simplification de la loi de vitesse</b> - Mélange non stœchiométrique : Méthode de dégénérescence de l'ordre - Mélange stœchiométrique :		❖ Notion de constante apparente de vitesse ❖ Loi de vitesse simplifiée.
<b>2.6.2. Détermination des ordres partiels</b>		
<i>a) Méthode intégrale</i>		❖ Permet de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif en défaut ❖ Permet de déterminer l'ordre global de la réaction ❖ Postuler un ordre et intégrer la loi de vitesse et exploiter cette loi sous forme de tracé d'une droite ou d'un calcul de la constante de vitesse à différents instants
<i>b) Méthode de temps de demi-réaction</i>		❖ Étude de l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale $C_0$ et déduire l'ordre en se basant sur le profil de concentration (loi cinétique intégrée de vitesse).
<i>c) Méthodes de vitesses initiales</i>	➤ Savoir exploiter des données expérimentales pour retrouver l'ordre d'une réaction, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.	❖ Détermination des vitesses initiales pour différentes concentrations initiales de A, puis traçage de : $\text{Ln}(v_0) = f(\text{Ln}([A_0]))$ : si la loi de vitesse est simplifiée. ❖ Détermination des vitesses initiales pour différentes concentrations initiales de A et B puis calcul du rapport des vitesses initiales : si la loi de vitesse n'est pas simplifiée.
<b>2.7. Notions élémentaires de la catalyse</b> - Définition - Mode d'action d'un catalyseur. - Notions de catalyse homogène et hétérogène.		❖ On se limite à citer des exemples.

TP 8 : Détermination de l'ordre d'une réaction chimique et/ou Détermination de l'énergie d'Arrhenius.

## ANNEXE BIBLIOGRAPHIQUE

E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quark, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami and A.J. Thor, *"Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry"*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Green Book, troisième édition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge (2008).

D. Balou, E. Fabritius, A. *"Toute la chimie 2<sup>e</sup> période"*. Édition Ellipses (2004).

Yves Jean, François Volatron, *"Atomistique et liaison chimique : cours et exercices corrigés"*, Ediscience International (1995).