

PC\* 2023/2024

Chimie  
Programme de colle n°4

Semaine du 1<sup>er</sup> au 7 octobre

*Cours :*

**TC2 – Applications du 2<sup>e</sup> principe**

Irréversibilité

Enoncé du 2<sup>e</sup> principe ; définition statistique (Boltzmann) et micro-états accessibles

Entropie molaire standard absolue ; entropie de réaction

Interprétation du signe de  $\Delta_r S$  : ordre et désordre

Identités thermodynamiques pour les systèmes de composition fixée : énergie interne, enthalpie et enthalpie libre

Enthalpie libre de réaction et irréversibilité

Egalités de Schwarz pour dG

Potentiel chimique : définition, lien avec l'enthalpie libre de réaction, identité d'Euler pour G.

Evolution d'un système constitué d'un corps pur sous deux phases vers le potentiel le plus faible ; égalité des potentiels à l'équilibre. Lien entre entropie et enthalpie de changement d'état.

Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur (démonstration)

Expression du potentiel chimique pour un gaz parfait dans un mélange idéal, pour un corps condensé dans un mélange idéal, pour un solvant et pour un soluté ; choix des états standard (les expressions sont admises)

Activités et potentiel chimique.

Osmose : étude de l'évolution vers l'équilibre par analyse des potentiels chimique ; pression osmotique

Critère d'évolution d'un système physico-chimique par l'étude de l'enthalpie libre de réaction ; définition de l'équilibre chimique, lien avec les potentiels.

Définition de la constante thermodynamique d'équilibre par l'enthalpie libre standard de réaction, dépendance en température (loi de Van'Hoff, démonstration). Lien entre  $K^\circ$  et le quotient de réaction à l'équilibre.

Effet de pression sur la position de l'équilibre (effet sur le quotient de réaction)

Influence de la composition sur la position de l'équilibre : exemple d'optimisation de conditions initiales

Equation d'Eyring (fournie, à interpréter) : enthalpie et entropie d'activation ; ordre et désordre dans l'état de transition

Interprétation des effets catalytiques via l'équation d'Eyring

**CM1 – Complexes en solution aqueuse**

Définitions, bases de nomenclature, géométrie

Constante de formation globale et constante de dissociation,  $pK_D$

Domaines de prédominance

Evaluation de la composition d'un milieu à l'équilibre

Echange de ligands

Echange de métal

Effet du pH sur la complexation

Effet de la complexation sur les propriétés redox, diagrammes E-pL

Effet chélate

Titrages complexométriques

*Exercices :*

TC1-2

CM1

Solutions aqueuses PCSI (a/b, précipitation, redox)