

1. Révisions Solutions aqueuses : programme de première année

Titrages acido-basiques : méthodes de suivi (*protocoles expérimentaux , matériel à connaître*) , méthodes de détermination de V_e , analyse et exploitation des courbes pH (V) ou σ (V)

II Description thermodynamique d'un système physico chimique

- Grandeurs intensives et extensives , variables et fonctions d'état
- Identités thermodynamiques pour un système dont la composition peut varier (en l'absence de travail utile)
- **Le potentiel chimique** : relation de définition / propriétés (influence de T , P /relation d'Euler /relation de Gibbs-Duhem) / expression pour les cas indiqués dans le programme : GP , espèce en mélange idéal , soluté et solvant en solution infiniment diluée

Tout le programme sur le potentiel chimique ; l'introduction de coefficients d'activité est possible

- **Grandeurs de réaction** : définition /Cas de la fonction $\Delta_r G$; relation avec les potentiels chimiques
- Grandeurs standard de réaction : définition /influence de T , approximation d'Ellingham / relations entre $\Delta_r X^\circ$
- Grandeurs standard de réaction tabulées : $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_{diss} H^\circ$, règle de Hess
- Calculs de $\Delta_r H^\circ$, cycles thermodynamiques

Programme 1^{ère} année :

Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs de fin de titrage.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.
Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour tracer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale. Justifier la nécessité d'effectuer un titrage indirect. Distinguer équivalence et repérage de fin de titrage.

Programme PC 2^{ème} année :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Corps pur, mélange, système binaire, fractions molaire et massique. Miscibilité totale, partielle ou nulle	Convertir des fractions molaires en fractions massiques dans le cas de systèmes binaires et inversement. Interpréter la miscibilité à l'échelle microscopique par les interactions entre entités.

	Citer la température comme facteur d'influence de la miscibilité.
Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur - avec miscibilité totale à l'état liquide, - avec miscibilité nulle à l'état liquide, - avec miscibilité partielle à l'état liquide. Théorème des moments chimiques.	Construire un diagramme isobare d'équilibre entre phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique. Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes, hétéroazéotropes. Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre phases, pour une composition en fraction molaire ou massique donnée : - tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe ; - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - déterminer la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière ou les masses dans chaque phase. Déterminer la solubilité d'une des espèces chimiques du système binaire dans l'autre à partir du diagramme binaire.
Distillations	Interpréter une distillation simple, une hydrodistillation , une distillation fractionnée, des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur. Mettre en oeuvre une distillation fractionnée ou une hydrodistillation à la pression atmosphérique. TP non encore fait

Notions et contenus	Capacités exigibles
Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Entropie, entropie molaire standard absolue. Enthalpie libre.	Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U , H et G . Distinguer et justifier le caractère intensif ou extensif des grandeurs physiques utilisées. Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles.
Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(p_i/p^\circ)$ Potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^{\text{réf}} + RT \ln a_i$ dans les cas modèles de : - espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ; - solutés infiniment dilués. Influence de la pression sur $\mu_i^{\text{réf}}$ pour des espèces en phase condensée.	Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs. Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états du système chimique.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess.