

Révisions de cinétique chimique (PCSI -PC 1^{ère} année)

Programme dans sa totalité

☛ Relation d'Arrhenius et relation d'Eyring (cf programme 2^{ème} année)

-Thermodynamique chimique / Evolution des systèmes physico-chimiques

- **Transfert thermique** lors d'une transformation chimique réalisée à T et P fixées

Connaître et savoir établir la relation $Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$

Application à une transformation chimique monobare adiabatique / température de flamme

Capacités exigibles : Prévoir le sens et calculer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique monobare et monotherme, et le milieu extérieur.

Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique, monobare et adiabatique.

Déterminer une enthalpie standard de réaction .

- **Conditions d'évolution et d'équilibre pour un système chimique** siège d'une ou plusieurs réactions

Capacités exigibles : Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique.

Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

- **L'état d'équilibre**

Relations de définition d'une constante d'équilibre

Expression de la constante d'équilibre

Calcul d'une constante d'équilibre

Composition du système à l'équilibre

Capacités exigibles : Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

- **T facteur d'équilibre**

Relation de Van't Hoff , effet d'une variation de température et optimisation , (*température d'inversion*)

- **P facteur d'équilibre**

Influence de P à savoir démontrer sans utiliser la règle de Le Chatelier (raisonnement sur $\Delta_r G$ attendu)

- **Optimisation d'un procédé chimique , déplacement et rupture d'équilibre**

(La justification nécessite de présenter un raisonnement basé sur $\Delta_r G$)**Rappels !!!!!**Rapport de l'épreuve CCINP , PC , 2024À noter que certains candidats utilisent toujours des notions **hors programme** telles que les lois de modération de Le Chatelier ou le calcul de variance par application de la règle de Gibbs. Ils sont alors **sanctionnés**.Sujet Centrale PC 2023

Q 2. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

-variance et nombre de degrés de liberté : définitions , calculs (N-R) , signification

► Retour sur les diagrammes binaires : nombre de degrés de liberté sur les différentes parties d'une courbe d'analyse thermique

Programme :

Effets thermiques lors d'une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique monobare monotherme ; - variation de température lors d'une transformation monobare et adiabatique	Prévoir le sens et calculer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico chimique monobare et monotherme, et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique, monobare et adiabatique. Déterminer une enthalpie standard de réaction .
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction. Équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction
Optimisation d'un procede chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient de reaction.	Identifier les parametres d'influence d'un etat d'equilibre et leur controle pour optimiser une synthese ou minimiser la formation d'un produit secondaire indesirable.
Nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre ; variance	Reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat

Programme cinétique

Notions et contenus	Capacités exigibles
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires)	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation	Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.	Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modélisation microscopique d'une transformation chimique Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système	Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.
Modélisation d'une transformation par un mécanisme constitué par plusieurs actes élémentaires successifs ; étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire, équilibre rapidement établi, loi de vitesse associée	Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel. Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel. Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique	Reconnaitre les paramètres qui favorisent la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives. Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.
Catalyse Catalyse d'une transformation, intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel, sélectivité	Reconnaitre un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique. Reconnaitre un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.
Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat.	Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni. Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.