

北京化工大学硕士研究生入学考试

《高等化学综合》考试大纲

一、课程名称、对象

名称：高等化学综合

对象：化工与材料等专业硕士研究生入学考试用

二、考试大纲内容

1. Description et évolution d'un système vers un état final

1.1 États physiques et transformations de la matière

États de la matière : gaz, liquide, solide cristallin, solide amorphe et solide semi-cristallin, variétés allotropiques.

Notion de phase.

Transformation physique, chimique, nucléaire.

Les transformations physiques: diagramme d'état (P, T).

1.2 Système physico-chimique

Constituants physico-chimiques.

Corps purs et mélanges : concentration molaire, fraction molaire, pression partielle.

Composition d'un système physico-chimique.

1.3 Transformation chimique

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.

Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.

Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.

Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.

2. Évolution temporelle d'un système et mécanismes réactionnels

2.1 En réacteur fermé de composition uniforme

Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.

Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.

Temps de demi-réaction.

Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.

Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.

2.2 Mécanismes réactionnels

Actes élémentaires, molécularité, intermédiaire réactionnel, état de transition.

Mécanismes limites des substitutions nucléophiles aliphatiques.

Interprétation du rôle du catalyseur.

Étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).

2.3 Approche de la cinétique en réacteur ouvert

Réacteur ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, dans le cas où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux.

Temps de passage.

3. Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques

3.1 Changements d'état isobares de mélanges binaires

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.

Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide :

- avec miscibilité totale à l'état solide,
- avec miscibilité nulle à l'état solide, avec ou sans composé défini à fusion congruente
- avec miscibilité partielle à l'état solide.

Théorème des moments chimiques.

Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.

3.2 Transformations physico-chimiques

Application du premier principe

État standard.

Enthalpie standard de réaction.

Loi de Hess.

Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.

Enthalpie standard de dissociation de liaison.

Effets thermiques en réacteur monobare :

- transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ;
- variation de température en réacteur adiabatique monobare.

Application du deuxième principe

Identités thermodynamiques ; potentiel chimique.

Enthalpie libre.

Expression du potentiel chimique dans des cas modèles de :

- gaz parfaits ;
- constituants condensés en mélange idéal ;
- solutés infiniment dilués.

Affinité chimique.

Entropie molaire standard absolue.

Entropie de réaction, enthalpie libre de réaction, grandeurs standard associées.

Relation entre l'affinité chimique, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r .

L'équilibre physico-chimique.

Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff.

Relation entre l'affinité chimique, K° et Q_r .

Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.

Optimisation d'un procédé chimique :

- par modification de la valeur de K° ;
- par modification de la valeur du quotient réactionnel ;

4. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Nombre d'oxydation.

Potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.

4.1 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Relation entre affinité chimique d'une réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu.

Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.

Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.

Irréversibilité et travail électrique maximum récupérable.

4.2 Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Courbes courant-potentiel sur une électrode :

- systèmes rapides et systèmes lents,
- surtension,
- nature de l'électrode,
- courant limite de diffusion,
- vagues successives,
- domaine d'inertie électrochimique du solvant.

Utilisation des courbes courant-potentiel

- Transformations spontanées
 - notion de potentiel mixte
 - fonctionnement d'une pile électrochimique
- Transformations forcées
 - électrolyseurs
 - accumulateurs

三、参考资料

- 1) CHIMIE TOUT-EN-UN PCSI, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, DUNOD, 2016
- 2) Chimie PCSI, option PC et PSI, MPSI 1re année tout-en-un - Un accompagnement au quotidien, Marc-Alexandre Schott, Sylvain Clède, Anne-Laure Lefèvre, Gurvan Magadur, DE BOECK, 2015
- 3) Chimie TOUT-EN-UN PC-PC*, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, DUNOD, 2019

- 4) Chimie PC/PC* TOUT-EN-UN - 2e année Un accompagnement au quotidien, Tristan Ribeyre, DE BOECK, 2014

执笔人：Ronan Feneux，刘建荣
2021 年 5 月 20 日