I- Transformation de la matière PCSI1

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

États physiques et transformations de la matière

- Reconnaître la nature d'une transformation : *physique , chimique , nucléaire*
- Déterminer l'état physique d'une espèce chimique pour des conditions expérimentales données de *P* et *T*.
  A relier au diagramme d'état P (T) *revu en deuxième année*

Système physico-chimique

- Recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système.
- Composition d'un système physico-chimique : *concentration molaire,fraction molaire, pression partielle*.
- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.

Transformation chimique

- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Déterminer une constante d'équilibre.

- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel.
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
- Identifier un état d'équilibre chimique.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Partie revue en deuxième année

2- Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

En réacteur fermé de composition uniforme *Volume constant*

- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.
- Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.

$v_{dis} = -\frac{d[R]}{dt}$ pour un réactif ; $v_{for} = +\frac{d[P]}{dt}$ pour un produit ; $v = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[A_i]}{dt}$ pour toute espèce

- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique 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.

Méthode différentielle $v = k\,[R]^n$: tracé de ln v en fonction de Ln[R] ; ordre n = coeff directeur
Ordre 0 : $t_{1/2}$ proportionnel à $[R]_0$, Ordre 1 : $t_{1/2}$ indépendant de $[R]_0$
Ordre 2 : $t_{1/2}$ inversement proportionnel à $[R]_0$

- 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 R , ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.

Ordre 0 : [R] est une fonction affine du temps ,
Ordre 1 : Ln [R] est une fonction affine du temps ,
Ordre 2 1/[R] est une fonction affine du temps

▪Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures

Loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-Ea / RT)$

Tracé de Lnk en fonction de 1/T : droite de coefficient directeur $-E_a/R$

II. Architecture de la matière PCSI 1

1 – Classification périodique des éléments et électronégativité

États physiques et transformations de la matière

▪Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique.

▪Associer un type de transition énergétique au domaine du spectre électromagnétique correspondant.

▪Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement. $\Delta E = h\nu = hc\lambda$

▪Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné.

▪Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible).

Enoncé des Règles de remplissage à connaitre

▪Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.

▪Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.

►Dans le cadre du modèle quantique les électrons sont associés à des orbitales atomiques ou « case quantique » .Une orbitale atomique est caractérisée par les 3 nombres quantiques n , l et m

n est un entier naturel non nul l entier tel que $0 \leq l < n$ m entier tel que $-l \leq m \leq l$

L'énergie d'une orbitale atomique dépend essentiellement de n et dans une moindre mesure de l

Sous couche : ensemble des OA caractérisées par les mêmes valeurs de n et de l ; toutes ces orbitales ont la même énergie (orbitales dégénérées , niveau d'énergie) .

Le nombre d'orbitales constituant une sous couche est le nombre de valeurs possibles de m , soit 2l+1 orbitales

La valeur de l définit un type d'orbitale ; l=0 : orbitale s l=1 : orbitale p l=2 : orbitale d

Sous couche ns : 1 orbitale sous couche np : 3 orbitales sous couche nd : 5 orbitales

►Dans une espèce monoatomique , pour caractériser totalement un électron il faut se donner **4 nombres quantiques : les 3 nombres quantiques de l'orbitale n , l , m et le nombre quantique magnétique de spin m_s $m_s = ½$ ou $– ½$**

Principe d'exclusion de Pauli : 2 électrons ne peuvent pas être caractérisés par les 4 mêmes nombres quantiques .

Conséquence : une orbitale atomique ne peut décrire au maximum que 2 électrons , l'un caractérisé par $m_s = ½$, l'autre par $m_s = - ½$. On parle d'électrons appariés (ou électrons à spins anti parallèles)

Deux électrons caractérisés par la même valeur de m_s sont désignés par électrons à spins parallèles .

►Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (état de plus basse énergie) : elle donne la répartition des électrons dans les différentes sous couches (niveaux d'énergie)

Règle de Kleschkowski : la configuration de plus basse énergie est obtenue en remplissant les sous couches selon les valeurs de (n+l) croissantes et pour 2 valeurs égales de (n+l) selon les valeurs de n croissantes

Règle de Hund : elle donne la répartition des électrons sur les orbitales d'une même sous couche :

Quand on dispose d'orbitales dégénérées on en remplit un maximum avec des électrons à spins parallèles .

Pour obtenir la configuration électronique , il suffit d'appliquer les règles de Pauli et de Kleschkowski

►Electrons de valence : électrons caractérisés par la valeur de n la plus élevée et éventuellement ceux appartenant à des sous couches incomplètes .

Classification périodique des éléments

▪Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant.

▪Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.

▪Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles. Citer les éléments des périodes 1 à 3 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique).

Alcalins	Alcalino-terreux														Halogènes	gaz nobles
H																$_2$He Helium
Li Lithium	Be Beryllium											B	C	N	O	$_9$F fluor	$_{10}$Ne Néon
Na Sodium	Mg Magnésium											Al	Si	P	S	$_{17}$Cl Chlore	$_{18}$Ar Argon
K Potassium	Ca Calcium	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	$_{35}$Br Brome	$_{36}$Kr Krypton
Rb Rubidium	Sr Strontium															$_{53}$I Iode	$_{54}$Xe Xenon
Cs Césium	Ba Baryum															$_{85}$At Astate	$_{86}$Rn Radon

En trait épais noir : frontière entre métaux (à gauche) et non métaux à droite

L a position dans la classification se déduit de la structure de la couche d evalence obtenue en respectant la règle de Kleschkowski.

Position à partir de Z	Z à partir de la position
Exemple : position du palladium Z = 46 Ecrire la configuration électronique dans l'état fondamental selon Kleschkowski $[_{36}Kr]\ 5s^2\ 4d^8$ $8^{ème}$ colonne du bloc d $10^{ème}$ colonne $n_{max} = 5$ $5^{ème}$ ligne *Remarque : pour Pd , l'état fondamental correspond à $[_{36}Kr]\ 4d^{10}$*	Exemple : Z de l élément situé dans la $5^{ème}$ période , $15^{ème}$ colonne $15^{ème}$ colonne = $3^{ème}$ colonne du bloc p La dernière sous couche remplie s'écrit : $5p^3$ On remplit toutes les sous couches antérieures : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$ Z = 51 (Antimoine , Sb)

▪ Mettre en oeuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains corps simples.

▪Élaborer ou mettre en oeuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.

▪Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément.

Les métaux sont des réducteurs et les métaux alcalins sont les réducteurs les plus forts .
Les halogène sont des oxydants , le caractère augmente de bas en haut sur la colonne .

▪Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.

Par définition , l'électronégativité est une grandeur permettant d'évaluer l'aptitude d'un élément à attirer les éléctrons ***lorsqu'il est engagé dans une liaison*** . Notation :χ
Sur une période , l'électronégativité augmente de gauche à droite Sur une colonne , l'électronégativité augmente de bas en haut . Le fuor est l'élement le plsu électronégatif .

▪Interpréter l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique en utilisant la notion qualitative de nombre de charge effectif. Interpréter la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.

Pour une orbitale , l'énergie peut être modélisée par $\boldsymbol{E_{n,l} = -\frac{13,6}{n^2} Z^{*2}\ eV}$, Z* : nombre de charge effectif (il dépend de n et de l)

Z* des orbitales de valence augmente de gauche à droite sur une période et augmente de haut en bas sur une colonne

Sur une période le rayon atomique diminue de gauche à droite . Sur une colonne il augmente de haut en bas .

Pour un élément r(cation) < r (atome) < r (anion)

Pour un élément , un cation est d'autant plus petit que sa charge est grande : r (Fe^{3+}) < r(Fe^{2+})

2 – Molécules et solvants

Description des entités chimiques moléculaires

▪Établir un ou des schémas de Lewis pour une entité donnée et identifier éventuellement le plus représentatif.

Avant de donner une structure de Lewis il faut préciser le nombre d'électrons de valence .

Pour qu'elle soit correcte , uen structure de Lewis doit faire apparaitre TOUS les doublets liants et non liants , les lacunes , les charges

▪Identifier les écarts à la règle de l'octet. (hypervalence , P : pentavalent , S : hexavalent)

▪Identifier les enchaînements donnant lieu à délocalisation électronique.

▪Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales

▪Représenter les structures de type AXn, avec $n \leq 6$. Modèle VSEPR

▪Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type AXpEq, avec p+q =3 ou 4.

▪Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.

▪Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison

Forces intermoléculaires

▪Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules.

▪Prévoir ou interpréter les propriétés liées aux conformations ou aux propriétés spectroscopiques d'une espèce.

▪Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de Van der Waals ou de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires.

Les forces intermoléculaires sont des forces attractives , mettant en jeu des énergies de **quelques dizaines de $kJmol^{-1}$** (d'où le nom de liaisons faibles) , elles ne peuvent être observées qu'à **faible portée** .

2 types d'interactions : interactions de Van der Waals et liaison hydrogène

Interaction de Van der Waals : Keesom (dipole permanent – dipôle permanent) , Debye (dipôle permanent – dipôle induit) , London (dipôle intantanné – dipôle induit)

Dipôle permanent : existence d'un moment dipolaire

Dipôle induit : dépend de la polarisabilité de l'entité moléculaire .

Plus l'énergie mise en jeu dans ces interactions intermoléculaires est élevée , plus les valeurs des températures de changement d'état sont élevées .

Les solvants moléculaires

Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.

Like dissolve like

Modèle du cristal parfait

▪Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.

▪Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.

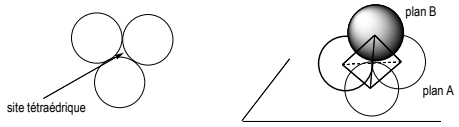
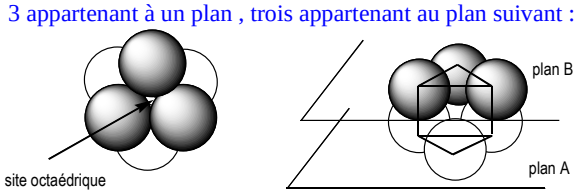
▪Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline. fournie.

▪Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.

▪Limites du modèle du cristal parfait / Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.

Métaux et cristaux métalliques

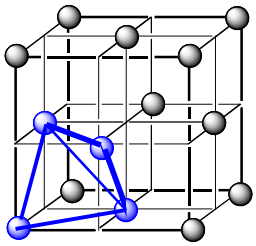
▪Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.

Site tétraédrique	Sites octaédriques
délimité par quatre sphères : 3 appartenant à un plan , 1 appartenant au plan suivant et tangent aux trois atomes du premier plan : 	Un site octaédrique est délimité par 6 sphères , 3 appartenant à un plan , trois appartenant au plan suivant : 

▪Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une **maille CFC** et déterminer leur habitabilité.

Sites tétraédriques

Tétraèdres inscrits dans les petits cubes d'arête a/2



Nombre par maille : 8

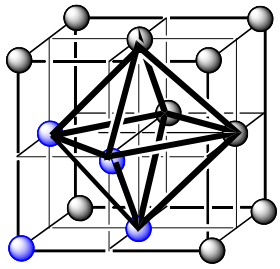
Taille : le centre du tétraèdre s'identifie au centre du cube d'arête a/2 : $R_T + R \leq \frac{1}{2}\frac{a\sqrt{3}}{2}$ et $4R = a\sqrt{2}$

$$\frac{R_T}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0{,}22$$

Sites octaédriques

Octaèdre centré au centre du cube

Octaèdre centré au milieu des arêtes



Nombre par maille : $1+12*\frac{1}{4}=4$

Taille : $R_O + R \leq \frac{a}{2}$ et $4R = a\sqrt{2}$

$$\frac{R_T}{R} \leq \sqrt{2} - 1 = 0{,}44$$

▪Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.

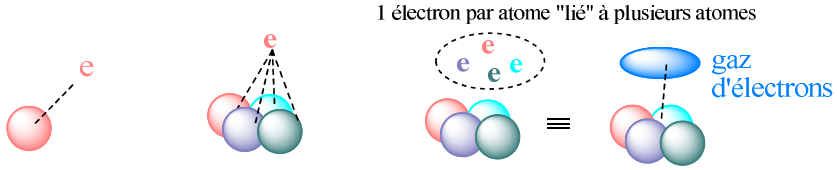
Modèle de la liaison métallique :

Si on considère un électron de valence de l'élément métallique , il est faiblement attiré par le noyau .

Compte tenu de la proximité des atomes de cuivre , cet électron ressent une attraction presque de la même intensité de la part des noyaux des atomes de cuivre voisins .

Ainsi on peut dire que l'électron de valence n'est pas lié à un seul atome mais à plusieurs .

En considérant un électron de valence par atome de métal , on peut ainsi créer un nuage électronique (gaz délectrons) délocalisé sur l'ensemble du cristal .



Les électrons constituant le gaz d'électrons (ensemble d'électrons délocalisés sur le cristal) restent cependant faibles liés , ils sont « libres » ; ce sont eux qui sont responsables de la conduction électrique .

▪Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs.

Un alliage résulte de l'incorporation d'un ou plusieurs éléments d'addition M_{ad} - métalliques ou non – à un métal de base M .
Interet : propriétés physico chimiques et en particulier mécaniques différentes du métal de base

▪Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.

Insertion R (M_{ad}) < habitabilité du site	Substitution : Même structure cristalline pour M_{ad} et M Dimensions voisines (écart des rayons < 10%) Distribution aléatoire

Solides macrocovalents et moléculaires

▪Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.

▪Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.

▪Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies)

Solides ioniques

▪Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

▪Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques .

1 – Réactions d'oxydo-réduction

Oxydants et réducteurs

Exemples usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) , permanganate (MnO_4^-), dichromate, ($Cr_2O_7^{2-}$) , hypochlorite (ClO^-) , du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) .

▪Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.

▪Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.

▪Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes.

▪Déterminer la capacité d'une pile.

Partie revue en deuxième année

▪Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

Réactions d'oxydo-réduction

▪Dismutation et médiamutation.

▪Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction.

2 – Réactions acide-base, de complexation, de précipitation

Réactions acido-basiques / Réactions de complexation/ Réactions de dissolution ou de précipitation

exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique (H_2SO_4) , nitrique (HNO_3) , chlorhydrique (solution aqueuse $H+$, Cl^-) , phosphorique (H_3PO_4) , acétique (CH_3COOH) , de la soude (solution aqueuse de Na^+ , HO^-) , la potasse (solution aquesue de K^+ , HO^-) , l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) l'ammoniac (NH_3)

▪Identifier la nature des réactions en solutions aqueuses.

▪Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse ou pour interpréter des observations expérimentales.

▪Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.

▪Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).

▪Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

▪Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

▪Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide ou en gaz.

▪des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable

3 – Diagrammes potentiel-pH

- Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
- Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
- Justifier la position d'une frontière verticale.
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
- Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.
- Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.
- Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation.
- Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES PSI 2

1.Application du premier principe à la transformation physico-chimique

▪Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. $\Delta rH°(298) = \sum \nu_i \Delta_f H_i°(298)$

▪Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.

Energie de liaison entre A et B assimilée à $\Delta_r H°$ de la réaction $A\text{-}B_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$

▪Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur.

▪Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme **:ΔH = Qp = ξΔrH°**

2. Potentiel thermodynamique

Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.

Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.

$dG = - T\delta S_{créée}$ en l'absence de travail utile

3. Identités thermodynamiques pour un système monophasé de composition variable

Citer les expressions des différentielles de U, H, G.

$dG = - S\,dT + VdP + \Sigma \mu_i dn_i$ $dH = VdP + TdS + \Sigma \mu_i dn_i$ $dU = TdS - PdV + \Sigma \mu_i dn_i$

Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.

4. Changement d'état du corps pur

▪Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.

▪Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T).

relation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T}\frac{(H^*_{m2} - H^*_{m1})}{(V^*_{m2} - V^*_{m1})} = \frac{1}{T}\frac{(\Delta_{1\rightarrow 2}H)}{(V^*_{m2} - V^*_{m1})}$

▪Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.

▪Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre.

5. Mélanges

Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

μ_i (T , P , système) = $\mu_i°$ (T) + RT Lna_i

$a_i = P_i/P°$ pour un gaz $a_i = [A_i] / C°$ pour un soluté en solution $a_i = 1$ pour un solide seul dans sa phase $a_i = x_i$ pour uen espèce en mélange idéal

Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques. **$G = \Sigma n_i \mu_i$**

6. Changement d'état des alliages métalliques

▪Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée :

▪décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique.

▪déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ;

▪ donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ;

▪ identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.

7. Application du second principe à une transformation chimique

▪Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées. $\Delta_r G\, d\xi = - T\delta S_{créée}$

▪Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. $\Delta_r G\, d\xi < 0$

▪Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.

. $\Delta_r G°(T) = \Delta_r H°(T) - T\,\Delta_r S°(T)$ $\quad \Delta r H°(T) = \sum \nu_i \Delta_f H_i°(T)$ $\quad \Delta_r S°(T) = \Sigma\, \nu_i\, S_{im}°\,(T)$

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H°(T)$ et $\Delta_r S°(T)$ indépendants de T

▪Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

▪Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. $\Delta_r S° < 0$ si le nombre d'entité diminue

▪Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.

$\Delta_r G°(T) = - RT \ln K°$

▪Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q r.

$$\Delta_r G = RT Ln\left(\frac{Qr}{K°}\right)$$

▪Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. $\frac{dLnK°}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$

▪Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

▪Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.

▪Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

▪Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.

▪Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci. Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

ÉLECTROCHIMIE PSI 2

1.Approche qualitative de la cinétique électrochimique

▪Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.

▪Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.

▪Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.

Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.

▪Identifier des paliers de diffusion sur des relevés expérimentaux. Avec la loi de Fick, relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode.

$$|I_{lim}| = k\, n\, [\text{espèce électroactive}]\, S$$

▪Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, de concentrations et de surtensions « de seuil ».

2.Phénomènes de corrosion humide

▪Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.

▪Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.

▪Citer des facteurs aggravants de la corrosion. Hétérogénéités

▪Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.

▪Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement :

- la qualité de la protection par un revêtement métallique ;
- le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

3.1. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

▪Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique $\delta W_{fourni} \leq -dG$

▪Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. $\Delta_r G = -nFe$

Déterminer la capacité d'une pile en Ah.

▪Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.

▪Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

3.2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

▪Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

▪Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

$$\text{Volume} = e\,S \quad \text{et} \quad \text{Volume} = m/\mu \qquad m = n\,M$$

et n est reliée à la charge qui traverse le circuit , c'est-à-dire i *durée

▪Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

▪Évaluer l’épaisseur d’un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d’électrolyse.
▪Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer la recharge d’un accumulateur et prévoir la valeur de la tension de seuil.