

Thermodynamique de la transformation chimique

8.1 Application du premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques	
Etat standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	
Effets thermiques pour une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Prévoir à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Evaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique, dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données.
8.2 Application du second principe à la transformation chimique.	
Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système. Activité.	Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. 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. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Etat final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	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 réaction chimique unique.
Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K^0 ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Electrochimie

Notions et contenus	Capacités exigibles
9.1 Etude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiel des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.
9.2 Etude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire - surpotentiel - systèmes rapides et systèmes lents ; - nature de l'électrode ; - courant de diffusion limite ; - vagues successives ; - domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer les courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier 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. Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiel standard, concentrations et surpotentiel. Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.
9.3. Stockage et conversion d'énergie chimique dans les dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	Etablir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.
Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.	
Approche thermodynamique : transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Etudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.
9.4. Corrosion humide ou électrochimique	
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs favorisant la corrosion.
Protection contre la corrosion : - revêtement ; - anode sacrificielle ; - protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique ; - le fonctionnement d'une électrode sacrificielle.
Passivation	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel. Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influençant.