

- 1) Dipôles électriques et magnétiques selon programme de colles précédent.
- 2) Équations de Maxwell en régime variable selon programme de colles précédent.
- 3) Thermodynamique de l'oxydoréduction et révision diagrammes potentiels - pH en cours et exercices.
- 4) Énergie électromagnétique en question de cours uniquement.

## CHIMIE : THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION

### I. Cellule électrochimique

- Oxydant, réducteur, demi-équation électronique, couple rédox Ox/Réd.
- Électrode et cellule électrochimique. Jonction.
- Définition de la force électromotrice  $e_{12}$  de la cellule.

### II. Potentiel de Nernst d'un couple rédox

- Définition du potentiel de Nernst  $E(\text{Ox/Réd})$  d'un couple rédox.
- Formule de Nernst.
- Expression de  $e_{12} = E_1 - E_2$  en fonction des potentiels de Nernst.
- Potentiel standard  $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2; T) = 0 \text{ V}$  à toute température.

### III. Thermodynamique de l'oxydoréduction

- Thermodynamique d'une pile électrochimique. Principe de fonctionnement : anode, cathode, diminution de l'enthalpie libre  $G$ . Caractérisation de l'équilibre thermodynamique :  $E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$  et  $G$  minimale. Relation thermodynamique :

$$G_F - G_I = W_{\text{él,req}}(I \rightarrow F) - T_s S_C(I \rightarrow F) < 0$$

pour une évolution monobare et monotherme.

- Enthalpie libre électrochimique standard d'un couple Ox/Réd :  $\Delta_r G^\circ(T) = -nFE^\circ(\text{Ox/Réd}; T)$ . Application aux calculs de constante d'équilibre  $K^\circ$ , à la détermination de  $E^\circ$  (dans tous les cas où intervient le théorème des combinaisons linéaires).
- Enthalpie libre  $\Delta_r G$  d'une réaction d'oxydoréduction.
- Sens naturel d'une réaction d'oxydoréduction (celui où  $W_{\text{él,req}}(I \rightarrow F) \leq 0$ , ce qui provoque une diminution de  $G$  et un équilibre caractérisé par un minimum de  $G$ ).

Règle du gamma pour repérer le sens naturel d'une réaction rédox, équilibre chimique caractérisé par l'égalité des potentiels, critère sur les  $E^\circ$  pour décider si la réaction dans le sens naturel est totale ou non.

- Évaluation des grandeurs standard  $\Delta_r G^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  d'une réaction d'oxydoréduction au voisinage d'une température  $T_0$  par mesures de la fém standard  $e_{12}^\circ(T)$  en fonction de  $T$ . Coefficient de température  $\frac{de_{12}^\circ}{dT}(T_0)$  d'une cellule électrochimique en  $T_0$ .

## PHYSIQUE : ÉNERGIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

### I. Puissance de la force de Lorentz. Son interprétation.

- Puissance  $\mathcal{P}_L$  de la force de Lorentz agissant sur une particule (charge ponctuelle  $q$ ).
- Somme des puissances des forces de Lorentz agissant sur des particules microscopiques (ions, électrons de conduction, ...) dans un volume  $V$ . Densité de puissance  $\vec{j} \cdot \vec{E}$ .
- Son interprétation comme énergie échangée entre les particules et le champ électromagnétique par unité de temps. Discussion du signe de  $\mathcal{P}_L$  pour le sens de l'échange d'énergie.

## II. Énergie du champ électromagnétique

- Densité volumique d'énergie électromagnétique  $u_{\text{em}}$ .
- Énergie transportée par le champ électromagnétique : vecteur de Poynting  $\vec{\pi}$ . Direction et sens, interprétation du flux de  $\vec{\pi}$  à travers une surface orientée.
- Bilan d'énergie électromagnétique sur un volume  $V$  : équation intégrale et équation locale : identité de Poynting.
- Expressions de  $u_{\text{em}}$  et  $\vec{\pi}$ . Densité d'énergie électrique et densité d'énergie magnétique (La démonstration de ces expressions a été faite mais elle est hors programme).

### QUESTIONS DE COURS

1. Modèle du doublet de charges  $-q$  et  $+q$ . Expression du potentiel  $V(M)$  à grande distance (on fera tout le développement limité). En déduire le champ électrostatique  $\vec{E}(M)$ .
2. Expression générale du moment dipolaire électrique  $\vec{p}$  pour  $N$  charges ponctuelles de charge totale nulle. Montrer que si la charge totale nulle alors  $\vec{p}_\Omega = \vec{p}$  est indépendant du point  $\Omega$  par rapport auquel on le calcule. Définition des barycentres  $N$  et  $P$  des charges négatives et positives. Relation avec  $\vec{p}$ . Définition d'un dipôle électrostatique.
3. Définition du vecteur surface  $\vec{S}$  et du moment magnétique  $\vec{m}$  d'une spire pourcourue par un courant constant  $I$ . Expression de la résultante et du moment des forces de Laplace dans un champ magnétique uniforme.

Dans le même thème des forces magnétiques : donner sans démonstration l'énergie potentielle  $E_p^{(\text{el})}$ , résultante des force  $\vec{F}_{(\text{el})}$  et moment des forces  $\vec{\Gamma}$  exercés sur un dipôle magnétique de moment magnétique  $\vec{m}$  plongé dans un champ extérieur  $\vec{B}_{\text{ext}}$ .

4. Les quatre équations de Maxwell : formulation locale puis formulation intégrale à démontrer avec les théorèmes d'Ostrogradski et de Stokes.
5. Montrer la compatibilité des équations de Maxwell avec la conservation de la charge électrique. Établir les équations de d'Alembert vectorielles pour  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  dans le vide.
6. Définir l'ARQS en un point  $M$  et sa condition de validité, puis ce qu'on appelle la zone ARQS. Donner les équations de Maxwell dans la zone ARQS en expliquant simplement comment on obtient certaines modifications.
7. Donner l'expression du potentiel de Nernst d'un couple Ox/Rédu à toute température, puis à 25°C. Donner la définition de la constante de Faraday  $F$ .
8. Retour sur le cours de thermodynamique. Montrer que pour une transformation monobare et monotherme d'une cellule électrochimique on a :

$$G_F - G_I = W_{\text{él,reçu}}(I \rightarrow F) - T_s S_C(I \rightarrow F) < 0$$

9. Énoncer clairement la règle du gamma pour déterminer le sens naturel d'une réaction d'oxydoréduction. Discuter de l'évolution de la force des oxydants et des réducteurs. Énoncer sans démonstration le critère pour décider si la réaction naturelle est totale ou non à 25°C.
10. Établir un bilan d'énergie électromagnétique pour un volume  $V$  délimité par une surface fermée  $S_F$  : forme intégrale puis locale (identité de Poynting). Donner sans démonstration les expressions de la densité d'énergie électromagnétique  $u_{\text{em}}$  et du vecteur de Poynting  $\vec{\pi}$  en fonction de  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ . Préciser l'interprétation de  $\vec{\pi}$ .