Programme de colle S7
du 09/11 au 13/11

Chapitre THERMO3 : évolution et équilibre (exos seulement)

I. Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, et évolution d'un système

1) Définition
2) Critère d'évolution
3) Expression de : loi d'action des masses, le retour

II. Calcul de grandeurs standard de réaction

1) Définitions
2) Interprétation du signe de
3) Approximation d'Ellingham
4) Relation de Van't Hoff : influence de T sur K°

III. Description d'une réaction évoluant vers un état final (sup)

1) ξmax ou ξéq ?
2) Autres paramètres permettant de décrire une transformation chimique
3) Tracé du taux d'avancement en fonction de la température (capacité numérique)
4) Équilibres simultanés

IV. Variance d'un système à l'équilibre

1) Facteurs d'équilibre
2) Variance : Définition et calcul
3) Variance réduite ou nombre de degrés de liberté
4) Optimisation d'une synthèse

Chapitre THERMO4 : Thermodynamique de l'oxydoréduction

I. Rappels d'oxydoréduction et d'électrochimie

1) Définitions et rappels d'oxydoréduction
2) Rappels d'électrochimie

II. Thermodynamique chimique appliquée aux réactions redox

1) Potentiels rédox et tension à vide d'une pile
2) Relation entre DrG et potentiels de Nernst pour une réaction redox
3) Prévision du sens d'évolution d'une réaction redox
4) Constante d'équilibre K° d'une réaction rédox

III. Un outil précieux : l'enthalpie libre standard de demi-réaction $\Delta_{1/2}G°$

1) Définitions
2) Expression d'un potentiel standard E° en fonction d'autres grandeurs thermodynamiques

Questions de cours

VARIANCE (THERMO3) + THERMO4, cf documents Apprentissage joints à ce programme de colle (non exhaustif)

Exos révision de sup : Diagrammes E-pH

Séance distanciel de mardi : Correction de l'exercice 1 du TD Inorga Sup (Diagramme E-pH du magnésium)

Notions révisées :

- Placement des espèces, nombres d'oxydation
- Relation de Nernst
- Détermination de E° ou Ks par lecture de diagramme E-pH
- Lien entre pH et $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$ (formules à connaître ou à retrouver très rapidement)
- Frontières verticales et horizontales, utilisation des conventions de tracé (cas d'une frontière soluté/solide)
- Stabilité d'une espèce dans l'eau, corrosion/passivation
- Écriture d'une équation de réaction à partir de diagrammes E-pH superposés

Notions non révisées (mais qui peuvent aussi être posées)

- Frontière soluté/soluté
- Dismutation et médiamutation (savoir les repérer)

Programme PC

THERMO 3 (cours et application directe)

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.
Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient 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.

THERMO4 (cours seulement)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst 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 de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.
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 mis en jeu. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.

5. Variance

a) Donner la définition d'un paramètre intensif et d'un paramètre extensif. Donner des exemples.

b) Qu'est-ce qu'un facteur d'équilibre ?

c) Donner la définition de la variance et présenter son calcul sur l'exemple suivant :
$2\ Ag_2O(s) = 4\ Ag(s) + O_2(g)$.

d) Qu'appelle-t-on variance réduite ?

Apprentissage du chapitre THERMO 4

On donne : RT ln10 / F = 0,06 V à 25°C.

Révisions de sup :

- Représenter une pile Daniell, en justifiant le sens de déplacement des porteurs de charge. Préciser l'équation de fonctionnement de la pile et exprimer sa capacité. *Données : $E°_{Zn2+/Zn}$ = -0,76 V ; $E°_{Cu2+/Cu}$ = 0,34 V*

- Écrire la demi-équation redox associée au couple $S_2O_3^{2-}(aq)/S(s)$. Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans ces deux entités et relier ces deux valeurs à la demi-équation.

- Donner l'expression du potentiel de ce couple à l'aide de la relation de Nernst (SUP)

- La réaction du thiosulfate sur lui-même conduit à S(s) et $SO_2(g)$. Identifier l'autre couple mis en jeu et établir l'équation de la réaction. Comment s'appelle ce type de réaction ? (SUP)

- Donner l'expression du $\Delta rG°$ d'une réaction en fonction des potentiels standard des couples impliqués. (Démonstration H.P.). En déduire une expression de la constante d'équilibre K°.

- On donne : $E°(S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}/S_{(s)})$ = 0,60 V ; $E°(SO_{2(g)}/S_{(s)})$ = 0,50 V. Déterminer le potentiel standard du couple $SO_{2(g)}/ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$. En déduire si la réaction du thiosulfate sur lui-même est favorisée thermodynamiquement.