

Semaine 17 : du 02/02 au 06/02

Le programme de colles contient :

- **cours et exercices** : le(s) chapitre(s) G1, G2, G3 et D4 ;
- **cours uniquement** : le(s) chapitre(s) H1 ;
- les bloc **1.1, 4.1 et 4.2** du programme de PCSI Chimie et les blocs **1.7.1 et 1.7.2** du programme de PCSI avec les questions de cours suivantes :

Ch 1.1.a. On considère la réaction chimique d'équation-bilan $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$, de constante d'équilibre $K^\circ = 1,64 \cdot 10^{-4}$ (à 400°C). La composition initiale du mélange réactionnel est $n(N_2) = 1$ mol, $n(H_2) = 4$ mol, $n(NH_3) = 1$ mol sous une pression $P = 200$ bars.

- * Écrire la composition du système à un instant quelconque en fonction de sa composition initiale et de l'avancement ξ .
- * Déterminer les réactifs limitants si la réaction se produit dans le sens direct puis si elle se produit dans le sens inverse et les valeurs extrêmes de l'avancement.
- * Exprimer le quotient de réaction ; en déduire le sens dans lequel la réaction tend à se produire pour les conditions initiales données.

Ch 4.1.a. Donner l'équation-bilan puis tracer le diagramme de prédominance associé au couple acide acétique / ion acétate (CH_3COOH/CH_3COO^-), $pK_a = 4,76$.

Ch 4.1.b. Écrire les équations de dissolution et exprimer les produits de solubilité K_s des composés suivants : $PbSO_4$ (sulfate de plomb) et $Fe(OH)_3$ (hydroxyde de fer III). À quelle condition sur les concentrations $[Pb^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$ le précipité $PbSO_4$ existe-t-il ?

Ch 4.1.c. Calculer la solubilité (en $mol.L^{-1}$) du carbonate d'argent Ag_2CO_3 (dissocié en ions Ag^+ et ions carbonate CO_3^{2-}) dans l'eau à 298 K, température à laquelle $K_s = 8,1 \cdot 10^{-18}$.

Ch 4.1.d. Tracer le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$, pour lequel $pK_s = 15,1$ pour une concentration $[Fe^{2+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$ fixée.

Ch 4.2.a. Calculer les nombres d'oxydation du fer dans Fe et Fe^{3+} , du manganèse dans MnO_2 et MnO_4^- , du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$, du chlore dans ClO^- .

Ch 4.2.b. On considère les couples formés des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ d'une part, $I_2(aq)$ et I^- d'autre part. Écrire les demi-réactions redox associées et en déduire pour chacun des couples l'espèce oxydée et l'espèce réduite. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre les espèces de ces 2 couples. Quel est le sens prévisible de cette réaction si les potentiels standard valent 0,08 V pour le couple du thiosulfate et 0,54 V pour le couple du diiode ?

Ch 4.2.c. La pile Daniell est schématisée par



avec $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V et $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V. Représenter le schéma de cette pile, en précisant l'anode, la cathode, et les sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit électrique extérieur auquel est branchée la pile. Comment est assurée la continuité du courant électrique à l'intérieur de la pile ? Calculer la tension à vide de la pile.

Ph 1.7.1.a. À partir d'une carte de champ magnétique fournie, prévoir des propriétés du champ en terme de symétries et d'invariances.

Chapitre G1 : Application du 1^{er} principe aux transformations physico-chimiques

Questions de cours :

ChG1 - Écrire la réaction de formation du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(\text{g})}$. Les formes stables du carbone et de l'oxygène à température et pression ambiante sont le graphite (carbone solide) et le dioxygène gazeux.

ChG1 - On donne les enthalpies de réaction : $2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{H}_{2\text{O}(\text{g})}$, $\Delta_rH_1^\circ$ et $\text{H}_{2\text{O}(\ell)} = \text{H}_{2\text{O}(\text{g})}$, $\Delta_rH_2^\circ$. Exprimer l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\text{H}_{2\text{O}(\ell)}$ en fonction de $\Delta_rH_1^\circ$ et $\Delta_rH_2^\circ$.

ChG1 - On effectue une réaction chimique d'enthalpie standard de réaction Δ_rH° , avec une variation d'avancement $\Delta\xi$ dans un réacteur isobare et isotherme. Déterminer la chaleur fournie au milieu extérieur.

ChG1 - On effectue une réaction chimique d'enthalpie standard de réaction Δ_rH° , avec une variation d'avancement $\Delta\xi$ dans un réacteur isobare et calorifugé. La capacité thermique globale du système après réaction vaut C_p , exprimer la variation de température. On précisera le signe de cette dernière en fonction du signe de Δ_rH° .

Programme :

En transformations de la matière (p.34) :

Notions et contenus	Capacités exigibles appliquées aux transformations physico-chimiques
7.1. Premier principe de la thermodynamique	
État standard. Enthalpie standard de réaction.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.
Loi de Hess.	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 en réacteur monobare :	
<ul style="list-style-type: none">transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;variation de température en réacteur monobare, adiabatique.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
	Compétence expérimentale : mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

Chapitre G2 : Enthalpie libre & Potentiel chimique

Questions de cours :

ChG2 - Montrer qu'au cours d'une transformation spontanée monobare et monotherme d'un système fermé sans travail autre que les forces de pression, l'enthalpie libre du système est un potentiel thermodynamique.

ChG2 - Montrer qu'au cours d'une transition de phase isotherme et isobare, l'évolution se fait dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

Programme :

En transformations de la matière (p.35) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Enthalpie libre.	Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Identités thermodynamiques.	Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre. Citer les expressions des différentielles de \bar{U} , \bar{H} , \bar{G} .
Potentiel chimique.	Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	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).
Paramètres intensifs.	Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.

Chapitre G3 : Application du 2nd principe aux transformations physico-chimiques

Questions de cours :

ChG3 - Établir la relation $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$. En déduire en fonction des valeurs de K° et Q le sens d'évolution spontanée et la condition d'équilibre chimique d'un système chimique isobare et isotherme.

ChG3 - On considère les réactions $2 \text{Fe}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{FeO}_{(\text{s})}$ et $\frac{3}{2} \text{Fe}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \frac{1}{2} \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ de constantes thermodynamiques K_1° et K_2° . Exprimer en fonction de K_1° et K_2° la constante thermodynamique de la réaction $6 \text{FeO}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$.

Programme :

En transformations de la matière (p.35–36) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
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.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	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 pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Compétence expérimentale : déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none"> • par modification de la valeur de K° ; • par modification de la valeur du quotient réactionnel. 	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. Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Chapitre D4 : Champ magnétique en régime stationnaire

Questions de cours :

- ChD4 - Sur une distribution de courants fournie, exploiter les symétries et invariances pour en déduire des propriétés du champs magnétique.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par un fil infini puis par un fil épais et infini.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par un solénoïde infini en admettant que le champ extérieur est nul.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par une bobine torique.
- ChD4 - Établir l'expression des forces de Laplace s'exerçant sur une distribution volumique de courant.

Programme :

En phénomènes de transport (p.21) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1. Symétries des champs électrique et magnétique Symétries pour le champ électrique, caractère polaire du champ électrique. Symétries pour le champ magnétique, caractère axial du champ magnétique.	Exploiter les symétries et invariances d'une distribution de charges et de courants pour en déduire des propriétés des champs électrique et magnétique.
4.4. Champ magnétique en régime stationnaire Équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Thomson. Conservation du flux magnétique. Théorème d'Ampère. Forces de Laplace.	<p>Énoncer les équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Thomson en régime variable et en régime stationnaire.</p> <p>Exploiter la conservation du flux magnétique et ses conséquences sur les lignes de champ magnétique.</p> <p>Énoncer et appliquer le théorème d'Ampère.</p> <p>Établir l'expression du champ magnétique créé par un fil épais et infini, par un solénoïde infini en admettant que le champ extérieur est nul, et par une bobine torique.</p> <p>Exprimer les forces de Laplace s'exerçant sur un conducteur filiforme et sur une distribution volumique de courant.</p>

Chapitre H1 : Oxydo-réduction & Diagrammes potentiel-pH

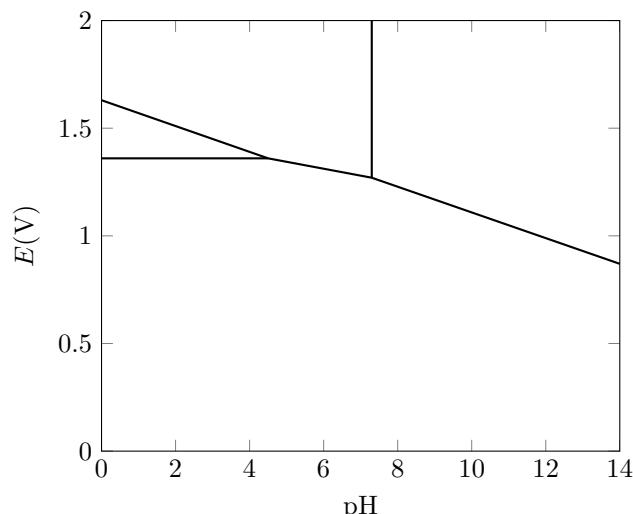
Questions de cours :

ChH1 - Établir la relation existant entre la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Préciser selon la réversibilité de l'évolution.

ChH1 - À partir de la relation (admise) entre l'enthalpie libre de réaction et le potentiel d'électrode, déterminer la relation liant enthalpie de réaction $\Delta_r G$ et tension à vide de la pile e_{pile} . Les réactions aux électrodes devront être explicitées.

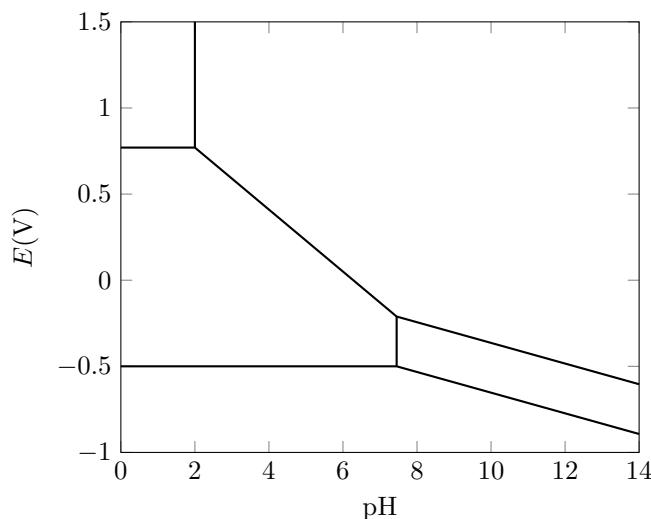
ChH1 - Tracer, en justifiant, l'évolution des courbes E-pH pour les couples de l'eau (H^+/H_2) et (O_2/H_2O).

ChH1 - On donne le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore, comprenant les éléments $Cl_{(aq)}$, $Cl_{(aq)}^-$, $HClO_{(aq)}$ et $ClO_{(aq)}^-$. Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Établir l'équation d'une (au choix de l'examinateur) des frontières du diagramme à partir des équations-bilans liant les espèces qu'ils séparent. À quoi correspondent les segments verticaux dans les diagrammes potentiel-pH ?



Le dichlore dissous dans l'eau est-il stable à tout pH ? Écrire les réactions de dismutation du dichlore selon la valeur du pH. Comment s'appelle la réaction se produisant en sens inverse ?

ChH1 - On donne le diagramme potentiel pH du fer comprenant les éléments $Fe_{(s)}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$. Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Superposer à ce diagramme le diagramme des espèces de l'eau ($E^0(H_{(aq)}^+/H_2(g)) = 0 \text{ V}$, $E^0(O_2(g)/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$) en prenant $p = 1$ bar pour les espèces gazeuses. En déduire les formes du fer stables dans l'eau en fonction du pH. Écrire la réaction de l'eau avec le fer en milieu acide.



Programme :

Dans le programme de PCSI Chimie (p.23–24) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagramme potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH. Diagramme potentiel-pH de l'eau.	Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données. Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

Dans le programme de PSI, en aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie (p.39–40) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels 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.
8.3. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. 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.