

Semaine 18 : du 09/02 au 13/02

Le programme de colles contient :

- **cours et exercices** : le(s) chapitre(s) G3, D4 et H1 (H1 à partir de mardi) ;
- **cours uniquement** : le(s) chapitre(s) D5 et D6 ;
- les blocs **4.1** et **4.2** du programme de PCSI Chimie et les blocs **1.7.1**, **1.7.2**, **1.7.3**, **1.7.4** et **1.7.4** du programme de PCSI Physique avec les questions de cours suivantes :

Ch 4.1.a. Donner l'équation-bilan puis tracer le diagramme de prédominance associé au couple acide acétique / ion acétate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$), $\text{pK}_a = 4,76$.

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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde de fer III). À quelle condition sur les concentrations $[\text{Pb}^{2+}]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ 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) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, pour lequel $\text{pK}_s = 15,1$ pour une concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, du chlore dans ClO^- .

Ch 4.2.b. On considère les couples formés des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ d'une part, $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et I^- d'autre part. Écrire les demi-réactions rédox 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 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. 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.

Ph 1.7.5.a. Rappeler l'expression de la résultante et établir celle de la puissance des forces de Laplace subies par une barre conductrice en translation perpendiculairement à sa longueur, parcourue par un courant et placée dans un champ magnétique extérieur uniforme et stationnaire perpendiculaire au plan formé par la barre et la direction de son déplacement.

Ph 1.7.5.b. Rappeler l'expression du couple et établir celle de la puissance des actions mécaniques de Laplace dans le cas d'une spire rectangulaire, parcourue par un courant, en rotation autour d'un axe de symétrie de la spire passant par les deux milieux de côtés opposés et placée dans un champ magnétique extérieur uniforme et stationnaire orthogonal à l'axe.

Ph 1.7.5.c. Établir l'expression de la force électromotrice induite dans la configuration des rails de Laplace : circuit fermé formé de 2 rails parallèles connectés et d'une barre conductrice en mouvement placée sur les deux rails, de direction perpendiculaire à la direction des rails, en translation selon la direction des rails, l'ensemble étant placé dans un champ magnétique stationnaire et uniforme de direction perpendiculaire au plan formé par les rails et la barre. En déduire l'équation électrique liant courant induit et vitesse de la barre d'une part, et l'équation mécanique liant courant induit et accélération d'autre part. On supposera la barre de résistance R , le reste du circuit étant de résistance négligeable.

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

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. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. 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.
État 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 thermodynamique d'un procédé chimique : • par modification de la valeur de K° ; • par modification de la valeur du quotient réactionnel.	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 :

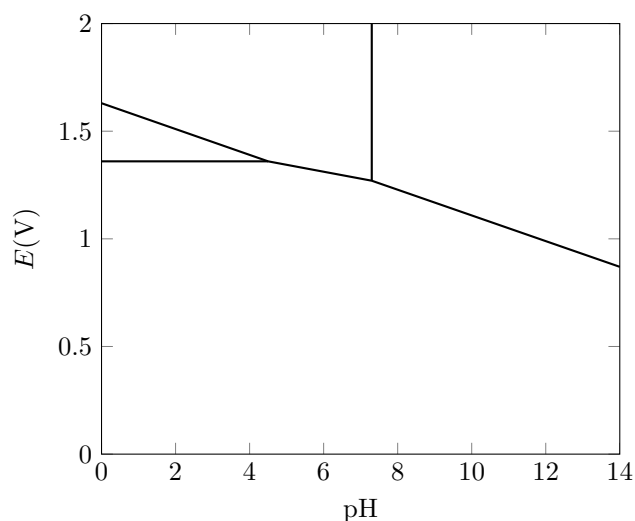
En phénomènes de transport (p.21) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1. Symétries des champs électrique et magnétique	
Symétries pour le champ électrique, caractère polaire du champ électrique.	Exploiter les symétries et invariances d'une distribution de charges et de courants pour en déduire des propriétés des champs électrique et magnétique.
Symétries pour le champ magnétique, caractère axial du champ magnétique.	
4.4. Champ magnétique en régime stationnaire	
Équations de Maxwell-Ampère et Maxwell- Thomson.	Énoncer les équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Thomson en régime variable et en régime stationnaire.
Conservation du flux magnétique.	Exploiter la conservation du flux magnétique et ses conséquences sur les lignes de champ magnétique.
Théorème d'Ampère.	Énoncer et appliquer le théorème d'Ampère.
	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.
Forces de Laplace.	Exprimer les forces de Laplace s'exerçant sur un conducteur filiforme et sur une distribution volumique de courant.

Chapitre H1 : Oxydo-réduction & Diagrammes potentiel-pH

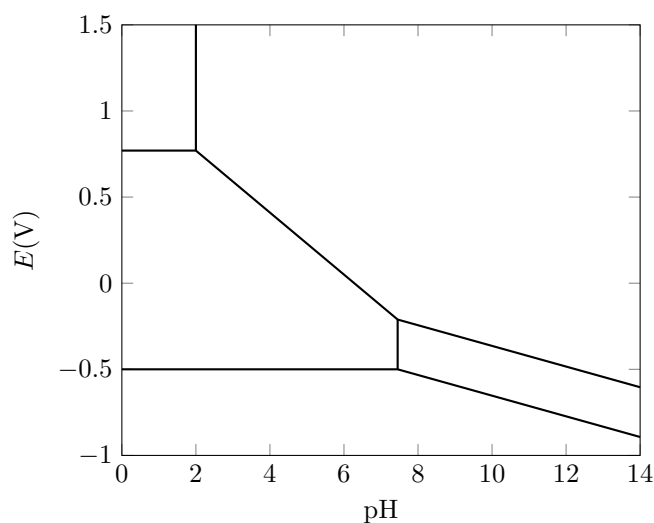
Questions de cours :

- 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 $Cl_{2(aq)}$, $Cl_{(aq)}^-$, $HClO_{(aq)}$ et $ClO_{(aq)}^-$. Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Établir l'équation d'une (au choix de l'examineur) 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 ($E^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0$ V, $E^0(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23$ 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 médismutation 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.

Chapitre D5 : Équations de Maxwell et ARQS magnétique

Questions de cours :

ChD5 - Sachant $\text{div}(\vec{\text{rot}} \vec{A}) = 0$, vérifier la compatibilité des équations de Maxwell avec l'équation locale de conservation de la charge.

ChD5 - Soit l'équation locale de Poynting :

$$\frac{\partial u_{\text{em}}}{\partial t} + \text{div} \vec{\Pi} + p_v = 0$$

Expliciter la signification des différents termes.

Programme :

En électromagnétisme (p.22) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.5. Électromagnétisme dans l'ARQS	
Courants de déplacement.	Établir la compatibilité des équations de Maxwell avec la conservation de la charge.
ARQS magnétique.	Simplifier les équations de Maxwell et l'équation de conservation de la charge dans l'ARQS en admettant que les courants de déplacement sont négligeables. Étendre le domaine de validité des expressions des champs magnétiques obtenues en régime stationnaire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
6.1.3. Bilan de Poynting de l'énergie électromagnétique dans un milieu quelconque	
Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Équation locale de Poynting.	Identifier les différents termes de l'équation locale de Poynting. Exprimer la puissance rayonnée à travers une surface à l'aide du vecteur de Poynting.

Chapitre D6 : Induction de Neumann

Questions de cours :

- ChD6 - Décrire la géométrie des courants de Foucault dans le cas d'un conducteur cylindrique ohmique soumis à un champ magnétique uniforme et oscillant parallèle à son axe. Exprimer le vecteur densité de courant électrique puis la puissance dissipée par effet Joule.
- ChD6 - Exprimer l'énergie magnétique d'une bobine seule ou de deux bobines couplées en fonction des inductances et des intensités.
- ChD6 - Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique, et vérifier sa cohérence dans le cas d'un solénoïde en négligeant les effets de bord.
- ChD6 - Dans le cas de 2 bobines couplées, établir l'inégalité $M^2 \leq L_1 L_2$.

Programme :

En électromagnétisme (p.22) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.5. Électromagnétisme dans l'ARQS	
Induction.	Relier la circulation du champ électrique à la dérivée temporelle du flux magnétique.
Courants de Foucault.	Décrire la géométrie des courants de Foucault dans le cas d'un conducteur cylindrique soumis à un champ magnétique parallèle à son axe, uniforme et oscillant. Exprimer la puissance dissipée par effet Joule en négligeant le champ propre et expliquer le rôle du feuilletage.
Énergie magnétique.	Exprimer l'énergie magnétique d'une bobine seule ou de deux bobines couplées en fonction des coefficients d'inductance et des intensités.
Densité volumique d'énergie magnétique.	Déterminer, à partir de l'expression de l'énergie magnétique, l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique dans le cas d'une bobine modélisée par un solénoïde long. Citer l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique.
Couplage partiel, couplage parfait.	Établir, dans le cas de deux bobines couplées, l'inégalité $M^2 \leq L_1 L_2$.