

Programme colles MPSI1 (semaine 26)

Cours et exercices

TC7 - Réactions d'oxydoréduction

- I. **Réactions d'oxydoréduction** : couple Ox/Red, demi-équation, réaction redox équilibrage
- II. **Nombre d'oxydation** : n.o. d'un élément dans un composé, cas de H et O, n.o. extrêmes et classification périodique.
- III. **Potentiel d'oxydoréduction** : électrode et demi-pile, schématisation, polarité, anode et cathode, fém d'une pile, potentiel d'un couple Ox/Red, formule de Nernst (complète et approchée à 298 K)
- IV. **Prévision des réactions d'oxydoréduction** : évolution spontanée d'une pile, évolution spontanée d'un système, constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, domaines de prédominance dans les cas simples où toutes les espèces sont dissoutes, stabilité d'une solution.
- V. **Au laboratoire** : oxydants et réducteurs courants (ions permanganate MnO_4^- , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, hypochlorite ClO^- , thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, eau oxygénée H_2O_2), potentiométrie, électrode au calomel saturée, principe du pH-mètre ($\Delta E = a \times \text{pH} + b$).

TC8 - Diagrammes E-pH

- I. **Structure d'un diagramme E-pH** : stabilité d'une espèce dissoute ou d'un gaz ($a(X) \geq a(X)_{\text{réf}}$, domaines de stabilité ou d'existence, conventions de tracé des frontières. construction et interprétation du diagramme de l'eau.
- II. **Construction d'un diagramme E-pH (exemple du Zinc)** : diagramme qualitatif no-pH, frontières verticales, frontières horizontales ou obliques.
- III. **Diagramme E-pH de l'eau** : construction et interprétation du diagramme de l'eau solvant.
- IV. **Utilisations de diagramme E-pH** : prévision de réaction thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$), blocages cinétiques, stabilité d'une espèce dans l'eau (aérée ou non), dismutation, détermination par lecture graphique de grandeurs thermodynamiques (pK_a , pK_s et E°) et de pente, exemple du cuivre.

T1 -Description macroscopique d'un système thermodynamique à l'équilibre

- I. **Différents points de vue sur la matière** : macroscopique, microscopique et mésoscopique, ordre de grandeur du nombre de particules dans un système thermodynamique.
- II. **L'agitation thermique microscopique et ses conséquences macroscopiques** : homogénéité et isotropie de la distribution des vitesses d'un gaz à l'équilibre, vitesse quadratique moyenne u , relation $\langle E_c^{\text{atome}} \rangle = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$ admise pour un gaz parfait monoatomique, définitions qualitatives de la température et la pression, force de pression homogène sur une paroi plane $\vec{F} = PS\vec{n}$, transfert thermique.
- III. **Description macroscopique d'un système** : notion de milieu extérieur et de surface frontière, échanges de matière et d'énergie (travail et transfert thermique) avec l'extérieur, système isolé, notion de variable d'état, variables extensives et intensives, grandeurs massiques et molaires.
- IV. **Équilibre thermodynamique d'un système** : définition, équilibres mécanique des parois mobiles et équilibre thermique des parois diathermes, équilibre physico-chimique.
- V. **Équation d'état d'un système à l'équilibre** : modèles du gaz parfait ($pV = nRT$) et de la phase condensée incompressible et indilatable ($\rho = \text{cte} \Leftrightarrow v = 1/\rho = \text{cte}$)

T2 - Échanges d'énergie au cours d'une transformation thermodynamique

- I. **Vocabulaire et notations** : variations ΔX et quantités échangées X^e ou créées X^c au cours d'un transformation, bilan $\Delta X = X^e + X^c$, transformations particulières (isotherme, monotherme, isobare, monobare, isochore, adiabatique et infiment lente).
- II. **Échange d'énergie sous forme de travail** : travail élémentaire des forces de pression pour une paroi mobile sans frottements (expression $-P_{\text{ext}}dV$ et démonstration dans une géométrie simple), cas particuliers (isochore, isobare, isotherme d'un gaz parfait), exploitation de courbes en coordonnées (p, V) (interprétation géométrique, sens de parcours d'un cycle moteur), travail électrique.
- III. **Échange d'énergie sous forme de transfert thermique** : définition, conduction, convection, rayonnement, notion de thermostat, choix entre un modèle de transformation isotherme et adiabatique.

Cours seulement

T3 Premier principe - bilans d'énergie

- I. **Principe de conservation de l'énergie et énergie interne** : conservation de l'énergie, nécessité d'introduire la notion d'énergie interne d'un système, approximation des systèmes faiblement couplés.
- II. **Expressions de l'énergie interne** : définition générale de C_V , cas du gaz parfait (première loi de Joule, gaz parfait monoatomique), cas de la phase condensée.
- III. **Enoncé du premier principe** : cas général, cas d'un système macroscopiquement au repos $\Delta U = W + Q$, cas entre deux états voisins $dU = \delta W + \delta Q$, détente de Joule-Gay-Lussac.
- IV. **L'enthalpie** : définition, premier principe pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final, définition générale de C_p , cas du gaz parfait (seconde loi de Joule, gaz parfait monoatomique), cas de la phase condensée, calorimétrie.
- V. **Coefficient adiabatique et loi de Laplace** : définition de γ , relation de Mayer pour un gaz parfait, loi de Laplace.