

I Exercices uniquement

C5 Réactions de précipitation

II Cours et exercices

C6 Réactions d'oxydoréduction

- I **Oxydants et réducteurs** : couples rédox, nombre d'oxydation.
- II **Distribution des espèces d'un couple** : potentiel de NERNST, diagramme de prédominance.
- III **Réactions entre couples** : réactions d'oxydoréduction, sens spontané de réaction, cas particuliers, calcul de constantes d'équilibres.
- IV **Piles électrochimiques** : présentation, force électromotrice, charge totale d'une pile.

C7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- I **Présentation** : nécessité, analyse des frontières, diagramme de l'eau.
- II **Construction et lecture** : remplissage des espèces, position des frontières : applications sur le diagramme du fer.
- III **Application** : sens spontané de réaction, stabilité d'une espèce dans l'eau (cas du fer), cas particuliers des dismutations (cas de l'iode).

III Cours uniquement

T1 Description d'un système à l'équilibre

- I **Introduction** : ordres de grandeur, échelles de description.
- II **Système** : définition, grandeurs d'état (intensive, extensives, massique et molaire) et fonction d'état, grandeurs usuelles : température, pression, énergie interne, capacité thermique.
- III **Équilibre thermodynamique** : définition, exemple, conditions d'équilibres thermique et mécanique.
- IV **Description d'un gaz** : modélisation, loi du gaz parfait et pertinence expérimentale (diagrammes d'AMAGAT et de CLAPEYRON), énergétique (température cinétique, énergie interne)

IV Questions de cours possibles

C6 Réactions d'oxydoréduction

- ★ 1 Équilibrer la réaction entre les ions fer II et les ions permanganate. Sachant que $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$, déterminer de deux manières différentes si une réaction spontanée survient. Qu'est-ce qu'une dismutation ? Une médiamutation ?
- ★★ 2 Établir l'expression d'une constante d'équilibre redox en fonction des potentiels standards des couples fournis par l'interrogatoire (exemple du cours : réaction de H_2O_2 et MnO_4^- des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$). Conclure sur la nature de la réaction. Peut-on déterminer le sens de réaction à partir de ce calcul ? Pourquoi ?
- ★★ 3 Présenter ce qu'est une pile avec l'exemple de la pile DANIELL : schéma, vocabulaire, explication. Déterminer à l'aide de la formule de NERST, l'anode et la cathode. Justifier ces rôles par un raisonnement sur le mouvement des électrons. Établir l'expression de la capacité d'une pile en fonction du nombre d'électrons échangés, de l'avancement à l'équilibre et du nombre de FARADAY à partir de l'exemple de la pile DANIELL.

C7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- ★ 4 Présenter les similitudes entre le cours acide/base et le cours redox. Doivent apparaître (suffisant mais pas que !) la formule d'HENDERSON pour les réactions acide-bases (lien pH et $\text{p}K_A$) et la formule de NERST pour les réactions redox. Indiquer par exemple à l'aide de diagrammes comment déterminer le sens qualitatif d'une réaction, et appliquer ces visions aux diagrammes $E - \text{pH}$ (position des acides et des bases, position des oxydants et réducteurs).
- ★★ 5 Établir et tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau. Une attention particulière sera portée à l'établissement du lien entre E et pH et à l'utilisation des conventions de tracé. On prendra $p_t = 1 \text{ bar}$.
- ★★ 6 À partir du schéma du diagramme potentiel-pH du fer, attribuer les différentes espèces possibles (données) aux domaines. Expliquer comment évolue le nombre d'oxydation dans un diagramme $E - \text{pH}$ et tracer le diagramme de situation.
- ★★ 7 À partir du diagramme $E - \text{pH}$ du fer dont les espèces sont placées, déterminer la position des frontières verticales et horizontales et les pentes des frontières inclinées. On donne
 - ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 - ◇ $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ et $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$;
 - ◇ Convention de tracé $c_t = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

T1 Description d'un système à l'équilibre

- ★ 8 Présenter le vocabulaire de la thermodynamique : libre parcours moyen, échelles de descriptions ; système isolé, fermé, ouvert : grandeur et fonction d'état. Définir l'énergie interne et la capacité thermique volumique (et massique et molaire, avec les unités) d'un système, donner un exemple.
- ★ 9 Donner la modélisation du gaz parfait, en le distinguant explicitement d'un gaz réel grâce à un schéma. Indiquez la loi du gaz parfait avec les unités. À quoi ressemblent les isothermes d'AMAGAT pour le diazote ? pour un gaz réel en diagramme de CLAPEYRON ? Commentez l'écart au modèle.
- ★★ 10 Donner la définition de la température cinétique en fonction du degré de liberté D . Déterminer alors l'énergie interne d'un gaz parfait mono- puis diatomique en fonction de R qu'on reliera à deux autres constantes. En déduire les capacités thermiques $C_{V,\text{mono}}^{\text{G.P.}}$ et $C_{V,\text{dia}}^{\text{G.P.}}$ (⚠ dernier calcul non fait en cours, mais trivial avec la définition)