

# Semaine 22 : du 9 au 13 mars

---

---

## Au programme

---

### Chapitre C6 : Oxydoréduction

Applications de cours et exercices.

- ▶ Nombre d'oxydation, définition par le schéma de Lewis, règles de calcul systématiques et exceptions ;
- ▶ Couple oxydant/réducteur à partir des NO, exemples importants (métaux, couples de l'eau, etc.) ;
- ▶ Réaction d'oxydoréduction, écriture en milieu acide ou basique, dismutation et médiamutation ;
- ▶ Structure d'une pile électrochimique, nécessité de séparer les demi-piles ; réactions aux électrodes, anode et cathode ; déplacement des porteurs de charge et sens du courant ;
- ▶ Potentiel d'oxydoréduction, nécessité d'électrodes de référence ; loi de Nernst ; fém d'une pile ;
- ▶ Diagrammes de prédominance et d'existence, nécessité éventuelle de définir une convention de tracé (= convention de frontière) ;
- ▶ Force des oxydants et des réducteurs, compatibilité entre espèces, échelle des potentiels standard ;
- ▶ Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels standard (résultat plutôt à connaître et surtout à savoir démontrer) ;
- ▶ Fin de vie d'une pile, capacité ;
- ▶ Titration redox suivie par potentiométrie (fait en TD).
- ✖ Les NO n'ont pas beaucoup été travaillés pour le moment, et le seront avec les diagrammes E-pH.
- ✖ Rien n'est à connaître sur les électrodes de référence, seulement qu'elles sont nécessaires.
- ✖ La notation symbolique des piles (avec traits verticaux pour les séparations de phase et pointillés pour le pont salin) n'est pas au programme et n'a pas été abordée.
- ✖ On ne cherchera aucune technicité ni aucune subtilité autour des conventions de frontière des diagrammes de stabilité. La convention de frontière doit impérativement être donnée de manière explicite.

### Chapitre T2 : Premier principe de la thermodynamique

Applications de cours et exercices.

- ▶ Vocabulaire des systèmes et des transformations : ouvert, fermé, isolé, iso-qqch, mono-qqch, quasi-statique, thermiquement et/ou mécaniquement réversible, finie, infinitésimale ;
- ▶ Algébrisation et signe des échanges énergétiques ;
- ▶ Modes de transfert thermique ; flux thermique et résistance thermique, loi de Newton ;
- ▶ Critères permettant une transformation adiabatique : système calorifugé ou transformation rapide ;
- ▶ Travail des forces pressantes : démonstration 1d et généralisation, interprétation graphique dans le diagramme de Watt ( $P, V$ ) ; notion de pression extérieure apparente ;
- ▶ Énoncé du premier principe, simplification usuelle  $\Delta E_m \ll \Delta U$  ;
- ▶ Application à la recherche de l'état final d'une adiabatique et à la détermination d'un transfert thermique ;
- ▶ Application aux transitoires thermiques : écriture infinitésimale pour obtenir une équation différentielle vérifiée par la température d'un système ;
- ▶ Premier principe en enthalpie ;
- ▶ Enthalpie et capacités thermiques d'un gaz parfait ; coefficient de Laplace  $\gamma$  ; relation de Mayer et expressions de  $C_P$  et  $C_V$  en fonction de  $\gamma$  ; loi de Laplace ;
- ▶ Enthalpie et capacité thermique d'une phase condensée indilatable et incompressible ;
- ▶ Calorimétrie, valeur en eau d'un calorimètre ; application à la mesure d'une capacité thermique.

- ✖ On se contente pour le moment d'une définition qualitative de la réversibilité, surtout pour utiliser la condition de réversibilité mécanique  $P = P_{\text{ext}}$  (où  $P_{\text{ext}}$  peut être la pression extérieure apparente).
- ✖ La notion de résistance thermique et la loi de Newton sont des rappels de Terminale, en revanche les règles d'association des résistances thermiques sont au programme de deuxième année et n'ont pas du tout été vues : la résistance thermique doit être donnée lorsqu'elle est utile.
- ✖ Les changements d'état n'ont pas encore été abordés.

## Applications de cours

**C6.1** - En milieu basique, l'ion permanganate oxyde le fer métallique en formant du dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  et de l'hydroxyde de fer (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

- (a) Calculer les nombres d'oxydation du manganèse et du fer dans les espèces impliquées pour identifier les réducteurs et les oxydants.
- (b) Écrire l'équation de la réaction et identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

**C6.2** - La pile Daniell utilise les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

- (a) En utilisant par exemple l'échelle des potentiels standard, identifier la réaction de fonctionnement de la pile. On donne  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$ .
- (b) Schématiser la pile. Expliquer l'intérêt d'utiliser deux demi-piles, et le rôle du pont salin.
- (c) Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans la pile.

**C6.3** - Construire le diagramme de stabilité pour les espèces  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pour une concentration de tracé  $c_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

Donnée :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

**C6.4** - Établir en fonction des potentiels standard l'expression de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide.

**T2.1** - Un peu de vocabulaire (dans les deux sens : mot  $\rightarrow$  définition et définition  $\rightarrow$  mot) :

- ▷ système ouvert, fermé, isolé ;
- ▷ isotherme, isobare, isochore, monotherme, monobare, thermostat ;
- ▷ diatherme, calorifugé, adiabatique ;
- ▷ transformation quasi-statique, réversible, mécaniquement réversible.

**T2.2** - Pour une transformation mécaniquement réversible d'un gaz parfait, représenter dans le diagramme de Watt et calculer le travail des forces de pression extérieure dans les cas isochore, isobare, isotherme, et/ou adiabatique réversible.

**T2.3** - On comprime de manière adiabatique réversible un gaz parfait initialement à  $T_0$ ,  $P_0$  en lui apportant un travail  $W$ . Déterminer la température et la pression finales.

**T2.4** - Considérons une résistance  $R$  parcourue par un courant  $I$  constant, plongée dans l'air de température  $T_0$  constante. Un transfert thermique conducto-convectif a lieu à la surface de la résistance, modélisé par la loi de Newton de coefficient  $h$  sur une surface d'échange  $S$ . On note  $C$  la capacité thermique de la résistance. Établir l'équation différentielle vérifiée par la température de la résistance. Identifier sur cette équation la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$  et l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour l'atteindre.

**T2.5** - Établir la relation de Mayer et en déduire les capacités thermiques d'un gaz parfait en fonction du coefficient de Laplace  $\gamma$ .

**T2.6** - Dans un calorimètre de valeur en eau  $\mu$ , on place une masse d'eau  $m_{\text{eau}}$ . L'ensemble prend une température  $T_{\text{eau}}$ . On ajoute alors un bloc de fer de masse  $m_{\text{fer}}$  à  $T_{\text{fer}} > T_{\text{eau}}$ . Après avoir laissé l'ensemble évoluer quelques minutes, on obtient un équilibre thermique à température  $T_{\text{eq}}$ . Déterminer la capacité thermique massique du fer.

## À quoi s'attendre pour les programmes suivants ?

- ▷ Chapitre M7 : Mouvement conservatif unidimensionnel.
- ▷ Chapitre T3 : Machines thermodynamiques.