L V H **Spé PSI**

Programmes de colles de Chimie compilés

Révisions de première année :

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

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique. Rayon métallique, covalent, de Van der Waals ou ionique	• Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques ; • Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie ; • Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie ; • Relier le rayon métallique, covalent, de Van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC) et ses sites interstitiels	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité
Limites du modèle du cristal parfait	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	Relier la vitesse de réaction, dans le cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit. Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
Lois de vitesse : réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.

Programmes de colles de Chimie compilés

	Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. **Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.**
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Application du premier principe à la transformation physico-chimique Etat standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. Etat standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H°$) ; - transformation exothermique ou endothermique.	Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Evaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
Mélanges Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.	Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité chimique. Exprimer l'activité pour un gaz parfait pur, un gaz parfait d'un mélange, une phase condensée pure, un soluté d'une solution idéale, le solvant. Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques
Application du second principe à une transformation chimique Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G°$ et Q_r.	Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Loi d'action des masses. Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de la constante d'équilibre K° et du quotient de réaction Q_r (l'affinité chimique n'est pas au pgm).
Etat final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale	Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation chimique modélisée par une réaction chimique unique.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : - **par modification de la valeur de K°** - **par modification le 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 **Remarque** : la variance n'est plus au programme

Électrochimie :Surpotentiel. **Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :** - **systèmes rapides et systèmes lents ;** - **nature de l'électrode ;** - **courant limite de diffusion ;** - **vagues successives ;**	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Identifier des paliers de diffusion limite sur des relevés expérimentaux.

Programmes de colles de Chimie compilés

- **domaine d'inertie électrochimique du solvant.**	Relier, à l'aide de la loi de Fick, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels.

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. Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique **Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.** Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	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. Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique. Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Corrosion humide ou électrochimique : Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact. Protection contre la corrosion : - revêtement ; - anode sacrificielle ; - protection par courant imposé	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal, ou de deux métaux en contact, en utilisant des courbes courant-potentiel, ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Déterminer une vitesse de corrosion. Citer des facteurs favorisant la corrosion. Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique ; - le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques

D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel : Opérations unitaires d'un procédé. Procédés discontinus ou continus. Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière. **Cinétique de transformations en réacteur ouvert.** Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en régime stationnaire dans le cas d'un	Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires. Identifier un procédé discontinu ou continu. Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants. Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.

Programmes de colles de Chimie compilés

écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie. Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.
Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur : dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.	Etablir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.
Etude thermique d'un réacteur ouvert. Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé. .