Programme de Chimie 2ème année
Sections MP-T et PC

Table des matières

Volume horaires 3
Table Approches documentaires 4
Table travaux pratiques 4
Avant-propos 5
Formation disciplinaire 5
Formation expérimentale 5
Approches documentaires 5
Recommandations 5
Thème 1 : Cristallographie 6
Chapitre 1 : Introduction et notions de base de la cristallographie 7
Chapitre 2 : Cristaux métalliques 9
Chapitre 3 : Cristaux ioniques 10
Chapitre 4 : Étude des cristaux macrocovalents 12
Thème 2 : Thermodynamique 13
Chapitre 5 : Diagrammes de phase de corps purs 14
Chapitre 6 : Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur 15
Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phase solide-liquide 18
Thème 3 : Electrochimie 20
Chapitre 8 : Diagramme de Pourbaix (E-pH) 21
Chapitre 9 : Courbes intensité-potentiel 22
Annexe bibliographique 26

Volume horaires

SECTIONS MP2-T2-PC2-Chimie inorganique

		Volume horaire hebdomadaire	C	TD	TP	Coefficient
		5H	3h	1h	1h	X (à réviser)
semestre 1	Chimie inorg		1h 30 min	30 min		X/2
	Chimie Org		1h 30 min	30 min		
Semestre 2	Chimie inorg		1h 30 min	30 min		
	Chimie Org		1h 30 min	30 min		X/2

Découpage horaire

Thème	Chapitre	semaine	Cours/h	TD/h	C+TD/h	
Cristallographie	**1.** Introduction et notions de base de la cristallographie	3	4,5	1,5	6	Semestre 1
	2. Cristaux métalliques	3	4,5	1,5	6	
	3. Cristaux ioniques	2	3	1	4	
	4. Cristaux covalents	1	1,5	0,5	2	
Équilibres de phases (Approche thermodynamique)	**5.** Diagramme de phases d'un corps pur	2	3	1	4	
	6. Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur	3	4,5	1,5	6	
	6. Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur	1	1,5	0,5	2	Semestre 2
	7. Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phases solide-liquide	4	6	2	8	
Électrochimie	**8. D**iagramme de Pourbaix (E-pH)	3	4,5	1,5	6	
	9. Courbes intensité-potentiel	4	6	2	8	
	Total	**26**	**39**	**13**	52	

Table Approches documentaires

Approche Doc. 1 : Corréler des propriétés des matériaux à la nature de la cohésion cristalline. 8
Approche Doc. 2 : Corréler des propriétés des matériaux à la structure cristalline. 8
Approche Doc. 3 : Histoire de la cristallographie. 8
Approche Doc. 4 : Fluides supercritiques. 14
Approche Doc. 5: l'usage des diagrammes d'équilibre liquide-solide pour l'élaboration des métaux et alliages. 19
Approche Doc. 6 : La pile est une source d'énergie. 25

Table travaux pratiques

TP 1: Assemblage compactes et identification d'un solide cristallin par DRX. 8
TP 2 : Étude des structures métalliques compactes et des structures ioniques types. 11
TP 3 : Construction expérimentale d'un diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un système binaire. 17
TP 4 : Diagrammes d'équilibre isobare de phases liquide-solide d'un système binaire 19
TP 5 : Diagramme de Pourbaix (construction –indexation-et exploitation) 21
TP 6 : Courbes intensité -potentiel. 25

Avant-propos

Les programmes de chimie des classes préparatoires sont organisés comme suit :

Formation disciplinaire

Les programmes définissent les objectifs de l'enseignement et décrivent les connaissances et les capacités exigibles des étudiants ; ils précisent aussi certains points de terminologie et certaines notations. Ils fixent clairement les limites à respecter tant au niveau de l'enseignement que des épreuves d'évaluation.

Dans chaque semestre, le programme est décliné en chapitres, chaque chapitre comporte-un texte présenté en trois colonnes : à gauche figurent les contenus du programme ; au milieu les capacités exigibles des étudiants et à droite les commentaires dans les quelles on précise quelques notations, définitions, activités proposées pour illustrer les différentes notions du programme et les limites du programme.

Les parties indiquées dans la colonne de droite comme étant « hors programme », ne doivent pas être traitées et ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

L'enseignant conduit en toute liberté, dans le respect de la cohérence de la formation globale, l'organisation de son enseignement et le choix de ses méthodes. En particulier, la chronologie retenue dans la présentation des différents chapitres de chaque semestre ne doit pas être interprétée comme un modèle de progression. Cependant, la progression retenue au cours d'un semestre doit respecter les objectifs de l'enseignement dispensé au cours de cette période.

Formation expérimentale

L'approche expérimentale est censée développer chez l'étudiant des capacités expérimentales, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. Dans l'approche expérimentale, le travail ne se limite pas uniquement à la réalisation d'une série de manipulations, mais doit accorder une grande importance à l'analyse et à la réflexion sur les phénomènes étudiés.

L'outil informatique est un moyen très commode pour étudier l'influence de la variation de certains paramètres sur l'évolution d'un phénomène dans le cadre d'un modèle donné. Cependant, pour concentrer tout l'effort sur la chimie, aucune connaissance approfondie du matériel informatique ou des logiciels utilisés ne doit être exigée. Dans le même ordre d'idée, si la rédaction d'un compte-rendu est une activité primordiale, elle ne doit pas prendre une importance excessive par rapport au travail expérimental proprement dit.

La liste des TP proposée est à titre indicatif. Le contenu et la progression des TP seraient adapté aux conditions de chaque établissement. Des connaissances de bases d'ordre expérimentales tels que (verreries usuelles, montages de dosages volumétrique, préparation des solutions titrées,… les techniques de base de séparation et de purification en chimie organique) peuvent faire l'objet d'évaluation.

Approches documentaires

La démarche documentaire avec différents outils permet de développer chez l'apprenant une meilleure maîtrise de l'information. Parmi les objectifs de cette approche, on peut citer : savoir rechercher (méthodologie), utiliser et traiter (réflexion) et communiquer l'information. Elle permet aussi d'habituer l'étudiant à se cultiver et à être un apprenant à vie.

Le contenu des approches documentaires ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

Recommandations

Afin d'homogénéiser les notations utilisées par les enseignants. On propose d'adopter les recommandations de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) pour tout ce qui est conventions de vocabulaire ou d'écriture. Des préconisations et des suggestions sont proposées, mais il ne s'agit en aucun cas de prescriptions qui entravent la liberté pédagogique de l'enseignant dans le cadre général du programme.

Thème 1 : Cristallographie

Cette partie structurale est un prolongement de l'architecture de la matière développée en première année. Elle présente une occasion pour relier la position d'un élément dans le tableau périodique et la nature des interactions des entités correspondantes dans le matériau solide.

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Décrire le modèle d'un cristal parfait et déterminer ses caractéristiques structurales.
- Confronter les prédictions faites avec ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées sur le solide réel.
- Corréler les caractéristiques cristallographiques à des propriétés du matériau.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base de la cristallographie

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. États solide de la matière **- État solide cristallin** **- État solide amorphe** **- Comparaison de quelques propriétés macroscopiques de matériaux cristallisés et amorphes.**	➢ Relier des propriétés physiques à la structure microscopique (Notions d'isotropie et anisotropie). ➢ Allure de la courbe d'analyse thermique d'un solide cristallin (Palier isotherme/T de fusion) et celle d'un solide amorphe (point vitreux / T de vitrification).	
2. Classification des solides cristallisés : (Cohésion cristalline et propriétés) **2.1. Solide cristallisé métallique** **2.2. Solide cristallisé ionique** **2.3. Solide cristallisé covalent** **2.4. Solide cristallisé moléculaire**	➢ Corréler la nature des interactions, qui assurent la cohésion des édifices à leurs positions dans le tableau périodique. ➢ Relier les caractéristiques de la liaison aux propriétés macroscopiques des matériaux telles que les conductions thermique et électrique, la dissolution, dureté, *etc*.	❖ En ce qui concerne la cohésion cristalline, on se limite à une description succincte de la nature de la liaison (la théorie des bandes d'énergie n'est pas exigée).
3. Notions élémentaires de la cristallographie **Cristal et cristallographie, structure, symétrie cristalline, motifs, nœuds, réseau, maille, systèmes cristallins, modes de réseaux cristallins et réseaux de Bravais.** **Nombre de groupements formulaires par maille (Z), multiplicité, Coordinence, Compacité, masse volumique.** **Rangée réticulaire [u v w], plan réticulaire (h k l), indices de Miller.**	➢ Exprimer la valeur de la masse volumique d'un solide cristallin, à partir des données structurales. ➢ Identifier un plan et une rangée réticulaire et les représenter.	❖ Cristal parfait : Arrangement régulier et périodique d'atomes, de molécules ou d'ions. ❖ On présentera les principales opérations de symétrie (translation, inversion, axe direct et miroir). La notion de symétrie cristalline ne fera pas l'objet d'applications. ❖ La connaissance des 14 réseaux de Bravais n'est pas exigible. Seule la connaissance des caractéristiques géométriques des réseaux cubiques et hexagonale est exigible. ❖ La connaissance des vecteurs de translation permise et les coordonnées réduites[1] (x,y,z) des quatre modes de réseaux est exigible (F, I, P et à faces opposées centrées).

[1] *Les coordonnées réduites sont définies par : x = X /**a** ; y = Y /**b**; z = Z /**c**)*

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
Expression de la distance interréticulaire d_{hkl}. dans le cas d'une maille cubique en fonction de h, k et l.		❖ L'établissement de l'expression de d_{hkl} n'est pas exigible.
4. Rayons X et phénomène de diffraction **- Loi de Bragg** **- Règles d'extinction selon le mode de réseau**	➢ Déterminer le mode de réseau d'un système cubique moyennant les règles d'extinction et identifier un solide cristallin par DRX (TP).	❖ Les rayons X et le phénomène de diffraction doivent être présentés très brièvement. ❖ Établir la loi de Bragg. ❖ La démonstration des règles d'extinction, qui se rapportent au mode de réseau, n'est pas exigible. ❖ Signaler que la caractérisation d'un cristal se fait à partir d'un diffractogramme.

Approche Doc. 1 : Corréler des propriétés des matériaux à la nature de la cohésion cristalline.
Approche Doc. 2 : Corréler des propriétés des matériaux à la structure cristalline.
Approche Doc. 3 : Histoire de la cristallographie.
TP 1: Assemblage compactes et identification d'un solide cristallin par DRX.

Ref : E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavease, M. Quark, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami and A.J. Thor, "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry". International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Green Book, troisième edition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge (2008).page36

Chapitre 2 : Cristaux métalliques

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Assemblages compacts et pseudo-compacts **1.1. Description du modèle**		❖ Modèle : Atome assimilé à une sphère rigide.
1.2. Séquanes d'empilements compacts AB et ABC	➢ Préciser la coordinence et identifier la maille ➢ Localiser les interstices entre les plans de densité maximale.	❖ L'étude de la structure hc est effectué, en se basant sur la maille (prisme droit à base losange).
1.2.1. Maille cubique à faces centrées compacte (cfc)	➢ Exprimer les paramètres de la maille cfc, hc et cc en fonction du rayon métallique. ➢ Représenter et décrire la maille cfc, hc et cc. ➢ Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille cfc. ➢ Déterminer les rayons des sites (habitabilité) dans le cas du cfc. ➢ Calculer la population et la masse volumique.	
1.2.2. Maille hexagonale compacte (hc)		❖ Pour les structures hc et cc, l'étude des sites interstitiels est hors programme.
1.3. Cubique centré (cc)		
2. Alliages de substitution et d'insertion pour une maille cfc **2.1. Définition d'un alliage** **2.2. Alliage d'insertion sans et avec déformation** **2.3. Alliage de substitution**	➢ Prévoir la possibilité d'élaborer des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques chimique, structurale et les rayons des atomes.	❖ Citer des exemples d'alliages cristallisant dans le système cubique (F) et leurs intérêts par rapport à des métaux purs. ❖ Dans chaque cas, donner la condition d'obtention de la solution solide et la formule générale : • $A_{(1-v)}B_v$ dans le cas d'un alliage de substitution. • AB_v dans le cas d'un alliage d'insertion. Puis l'expression de la masse volumique. ❖ L'énoncé de loi de Vegard est hors programme.

Chapitre 3 : Cristaux ioniques

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Modèle du cristal ionique parfait **Description et conditions de stabilité.**		❖ Modèle de la structure ionique : l'ion est considéré en tant qu'une sphère rigide et les interactions entre les ions sont purement électrostatiques. ❖ Conditions de stabilité : Neutralité électrique et contact anion-cation. ❖ Se limiter aux composés ioniques cristallisant dans le système cubique.
2. Cristaux ioniques parfaits **2.1. Structures type MX** - Cristaux type CsCl - Cristaux type NaCl - Cristaux type ZnS (blende)	➢ Déduire la nature de la liaison par comparaison des données théoriques du modèle ionique avec les données expérimentales.	❖ Le modèle d'un cristal purement ionique est validé, si l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur expérimentale du paramètre de la maille (ou de la distance anion-cation) n'est pas significatif. ❖ Pour chaque structure type : • Représenter la maille et son contenu en perspective et en projection. • décrire la maille • Préciser : la coordinence Anion/Cations et Cation/Anions, le groupement formulaire et leurs nombres. • Établir la relation entre le type structural et le rapport des rayons ioniques r^+/r^-. • Calculer la masse volumique et la compacité.
2.2. Structures type MX_2 **Cristaux type fluorine (CaF_2)**	➢ Représenter en perspective ; projection sur un plan ; Calcul de la masse volumique, compacité ; nombre de groupements formulaires ; coordinences	❖ Se limiter à la description : Les cations Ca^{2+} constituent un réseau CFC et les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
2.3. Structures type M_2X **Cristaux type anti-fluorine (exemples : Na_2O, K_2O…).**	➢ Représenter en perspective ; projection sur un plan ; Calcul de la masse volumique, compacité ; nombre de groupements formulaires ; coordinences.	❖ Se limiter à la description : Les anions X^{q-} constituent un réseau CFC et les cations M^{q+} occupent tous les sites tétraédriques.

TP 2 : Étude des structures métalliques compactes et des structures ioniques types.[2]

[2] L'usage de logiciel(s) pour la visualisation des sites, le dépouillement d'un diagramme de Drx d'un matériau et son identification est fortement recommandé

Chapitre 4 : Étude des cristaux macrocovalents

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Structure de type diamant **2. Structure de type graphite**	➢ Décrire les structures type diamant et type graphite.	❖ Représentation en perspective ; projection sur un plan ; description ; calcul des paramètres de la maille ; nombre d'atomes par maille, motif, coordinence ; compacité, masse volumique. ❖ Pour le carbone diamant signaler que le type de liaison responsable de la cohésion du cristal : liaison covalente entre les atomes de carbone. ❖ Pour le carbone graphite signaler que le types de liaisons responsables de la cohésion de du cristal : liaison covalente entre les atomes de carbone dans le même plan et Van der Waals entre les feuillets.
3. Comparaison des propriétés macroscopiques des deux variétés cristallines du carbone	➢ Corréler des caractéristiques de chaque structure à des propriétés du matériau.	

Thème 2 : Thermodynamique

Cette partie est un prolongement de la parie thermodynamique traitée en première année. À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Différencier un système idéal d'un système réel et utiliser les relations thermodynamiques correspondantes à un système idéal.
- Etudier les diagrammes unaires et binaires.

Chapitre 5 : Diagrammes de phase de corps purs

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Équilibre physique d'un corps pur sous deux phases : Relation de Clapeyron	➢ Établir la relation de Clapeyron : $$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} H_m^*}{T \times \left(V_m^{*,\beta} - V_m^{*,\alpha}\right)}$$	❖ Se limiter au diagramme (p, T). ❖ La relation de Clapeyron sera démontrée en utilisant les potentiels chimiques.
2. Construction d'un diagramme unaire		
2.1. Approche théorique		
Courbe de vaporisation Courbe de sublimation	➢ Définir la pression de vapeur saturante. ➢ Justifier le signe de la pente et établir les équations des courbes d'équilibre à partir de l'équation de Clapeyron	➢ Donner les approximations (gaz parfait, $\Delta_{tra}H$ indépendante de la température…). et déduire la relation de Clausius-Clapeyron $$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cd\to vap} H_m^*}{R \times T^2} \times p$$
Courbe de fusion	➢ Justifier le signe de la pente et établir l'équation de la courbe à partir de l'équation de Clapeyron	
2.2. Approche expérimentale		❖ L'approche expérimentale est limitée à l'exploitation des courbes d'analyses thermiques.
3. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés cristallines		❖ Se limiter à présenter des exemples de diagrammes. ❖ Notion d'allotropie ne fera pas l'objet d'applications

Approche Doc. 4 : Fluides supercritiques[3].

[3] *Cette approche peut être répertoriée en deux parties : 1-Intérêt et importance des fluides supercritiques dans une grande variété d'applications (système de délivrance de médicaments contrôlés, la prévention de la pollution et l'assainissement, les méthodes de pulvérisation de peintures et revêtements, bioséparation, etc.).2-Importance de la variation de la solubilité en fonction de la pression, dans les processus fluide supercritique, lorsque le solvant est un fluide supercritique. Ceci permet la réalisation de nombreux procédés qui seraient autrement très difficile à réaliser.*

Chapitre 6 : Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-vapeur

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Généralités et définitions		❖ Les gaz sont supposés parfaits, les gaz réels sont hors programme. ❖ Certaines notions déjà introduites en 1ère année sont à rappeler brièvement (calcul de la variance, vaporisation d'un système, pression de vapeur saturante, fraction molaire et fraction massique).
2. Miscibilité totale à l'état liquide **2.1. Cas d'un mélange liquide idéal**	➢ Définir une solution idéale.	❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
2.1.1. Diagramme isotherme : p = f(composition)		
2.1.1.1 Expressions des potentiels chimiques		❖ Les expressions des potentiels chimiques sont rappelées.
2.1.1.2. Loi de Raoult		❖ La loi de Raoult est démontrée en utilisant les potentiels chimiques.
2.1.1.3. Construction et indexation du diagramme	➢ Établir les équations de la courbe de vaporisation isotherme et celle de rosée isotherme dans le cas de mélanges liquides idéaux.	❖ Approche expérimentale : corrélation entre les courbes p = *f*(temps) et les diagrammes binaires.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
2.1.2. *Diagramme* isobare : T=*f*(composition) *a)* Allure et Indexation b) Courbes d'analyse thermique.		❖ Approche expérimentale : corrélation entre les courbes d'analyses thermiques et les diagrammes binaires.
2.1.3. Règle des segments inverses	➢ Établir la règle des segments inverses.	❖ Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés
2.1.4. Application : Distillation fractionnée	➢ Déterminer la nature du distillat et de résidu.	❖ La détermination du nombre de plateaux est hors programme.
2.2. Cas d'un mélange non idéal ou réel 2.2.1. Diagramme isotherme a) Écart faible à la loi de Raoult		❖ On donner l'allure du diagramme déformé sans azéotrope
b) Écart important à la loi de Raoult-azéotrope-	➢ Définir un mélange azéotrope. ➢ Citer les différences entre azéotrope et corps pur.	❖ On donnera uniquement l'allure du diagramme dans les deux cas : ❖ Déviation positive par rapport à la loi de Raoult : $\Delta_{mel}H > 0$ endothermique. ❖ Déviation négative par rapport à la loi de Raoult $\Delta_{mel}H < 0$ exothermique. ❖ Discuter l'écart des pressions partielles par apport aux deux lois limites : loi de Raoult et loi de Henry.
2.2.2. Diagramme isobare		❖ On donnera uniquement l'allure des diagrammes. ❖ Azéotrope positif : maximum de p (écart positif) = minimum de T. ❖ Azéotrope négatif : minimum de p (écart négatif) = maximum de T.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3. Miscibilité partielle à l'état liquide :		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
a) Allure du diagramme isobare sans interférence liquide-vapeur – Courbe de démixtion		
b) Allure du diagramme isobare avec interférence liquide-vapeur – hétéroazéotrope-		
4. Miscibilité nulle à l'état liquide **a) Allure du diagramme isobare.** **b) Lecture et utilisation du diagramme**		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.

TP 3 : Construction expérimentale d'un diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un système binaire[4].

[4] construction expérimentale moyennant des courbes d'analyses thermiques.

Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phase solide-liquide

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Miscibilité totale à l'état solide **1.1. Allure du diagramme**		❖ On se limitera à l'étude des diagrammes solide-liquide dans le cas d'une miscibilité totale à l'état liquide. ❖ Les diagrammes de phases qui présentent des transitions polymorphiques sont hors programme. ❖ Présenter les allures des diagrammes : à un et à deux fuseau(x).
1.2. Lecture et utilisation du diagramme		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
1.3. Applications pour la purification - Méthode de la zone fondue - Technique de la cristallisation fractionnée		
2. Miscibilité partielle à l'état solide		❖ On se limitera aux cas des diagrammes présentant une eutexie ou une prétexie (l'eutectoïde et le péritectoïde sont hors programme). ❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ • Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3. Miscibilité nulle à l'état solide		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. • Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
4. Composés intermédiaires définis à fusion congruente et à fusion non congruente.		❖ Ne pas traiter le cas des composés intermédiaires non définis.

Approche Doc. 5: l'usage des diagrammes d'équilibre liquide-solide pour l'élaboration des métaux et alliages.
TP 4 : Diagrammes d'équilibre isobare de phases liquide-solide d'un système binaire[5]

[5] construction expérimentale moyennant des courbes d'analyses thermiques

Thème 3 : Electrochimie

Cette partie est un prolongement de la partie thermodynamique et la partie cinétique chimique traitées en première année. Elle permet d'étudier l'altération des métaux au contact d'un milieu aqueux (ou d'air humide). Ce phénomène joue un rôle essentiel dans notre vie quotidienne (corrosion et revêtement des boites métalliques pour conservation des aliments et des boissons, ouvrage d'art en fer, différentes prothèses…).

À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Construire et exploiter les diagrammes potentiel-pH (aspect thermodynamique).
- Etudier les courbes i=f(E) (aspect cinétique).

Chapitre 8 : Diagramme de Pourbaix (E-pH)

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Rappel de la thermodynamique des équilibres d'oxydo-réduction		❖ Relation de Nernst, Potentiel standard d'un couple redox ; Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction
2. Convention de frontière utilisée pour l'oxydoréduction		On se limite à la convention atomique : ❖ À la frontière entre deux solutés (aq), les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ; ❖ •La somme des concentrations en atomes des espèces dissoutes est égale à $C_{tracé}$.
3. Construction du diagramme E-pH		❖ La **construction** d'un diagramme avec dismutation n'est pas exigible.
a) Diagramme E-pH du Zinc	➢ Construire, indexer un diagramme E-pH.	❖ Se limiter aux espèces suivantes : $Zn_{(s)}$, Zn^{2+}, $Zn(OH)_{2(s)}$ et $Zn(OH)_4^{2-}$
b) Diagramme E-pH de l'eau.		
4. Domaine de stabilité et vocabulaire Domaine d'existence, domaine de prédominance, corrosion, passivation, immunité d'un métal.		.
5. Utilisation du diagramme		
5.1. Prévision de réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse		
5.2. Stabilité d'une espèce en solution aqueuse	➢ Prévoir la réactivité d'un métal en milieu aqueux	❖ Superposition des deux diagrammes du zinc et de l'eau. ❖ La **lecture** d'un diagramme **indexé** présentant le cas d'une dismutation et **son exploitation** est exigible (À traiter en TD le diagramme E-pH du cuivre ou autre).
6. Limites des diagrammes E-pH		❖ Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre **thermodynamique**. Elles ne tiennent pas compte de **l'aspect cinétique** des réactions.

TP 5 : Diagramme de Pourbaix (construction –indexation-et exploitation)

Chapitre 9 : Courbes intensité-potentiel

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Cinétique des réactions électrochimiques	➢ Définir la réaction électrochimique	
1.1. Rappels		❖ On appelle **anode** le lieu de la pile où se produit l'**oxydation**. ❖ On appelle la **cathode** le lieu de la pile où se produit la **réduction**.
1.2. Lien entre intensité électrique et vitesse de réaction	➢ Établir la relation entre intensité et vitesse	❖ la vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant au fil du temps les variations de courant électrique traversant l'électrode. $i(t) = n \times F \times S \times v(t)$ • S : la surface de l'électrode. • n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction. • v(t) : la vitesse de la réaction électrochimique (en d'autres termes, la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal). ❖ La vitesse globale d'une réaction électrochimique s'écrit sous la forme : $v = (v_a - v_c)$ • v_a : vitesse de la réaction d'oxydation. • v_c : vitesse de la réaction de réduction.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1.3. Étapes de réaction à une électrode		
a) Transfert de matière	➢ Identifier les différentes étapes de réactions à l'interface de l'électrode.	❖ la diffusion ❖ la migration (Déplacement des ions sous l'effet du champ électrique créé par l'électrolyte) ❖ la convection (Déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation mécanique)
b) Transformation chimique		❖ **transformation chimique** dans une zone entourant l'électrode baptisée double couche. Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.
c) Transfert de charges		❖ **transfert de charges** à la surface de l'électrode, puis les produits s'éloignent de l'électrode.
1.4. Courbes intensité potentiel		
Montage expérimental	➢ Savoir décrire le montage d'un potentiostat-galvanostat permettant le tracé des courbes intensité- potentiel	Convention : ❖ Si i > 0 : l'électrode siège d'une réaction d'oxydation. ❖ Si i < 0 : l'électrode siège d'une réaction de réduction.
2. Allure et interprétations des courbes I(E)		
2.1. Cas où le transfert de charges est l'étape cinétiquement limitante		
a) Cas des systèmes rapides	➢ Reconnaitre le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes i=f(E).	❖ Allure de la courbe I(E) pour un système rapide : ❖ Analyse de la courbe.
b) Cas des systèmes lents		❖ Allure de la courbe I(E) pour un système lent ❖ Analyse de la courbe.
c) Phénomène de surtension	➢ Citer les paramètres dont dépend la valeur de la surtension	

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
2.2. Cas où la vitesse de réaction est limitée par la diffusion		
a) Présence d'un seul couple redox		❖ Plateau ou palier de diffusion ; courant de diffusion ❖ Le courant de diffusion anodique est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur et à la concentration du réducteur entre la solution et l'électrode : $i_{Da} = k_{D(red)}[red]_{sol}$.
b) Présence de plusieurs couples redox à l'électrode		❖ L'observation des sauts de courants successifs, la hauteur de chaque palier étant proportionnelle au nombre d'électrons échangés.
2.3. Limitation par le solvant **Couple de l'eau** a) Caractéristiques de l'oxydation de l'eau b) Caractéristique de la réduction de l'eau c) Domaine d'électro activité de l'eau		❖ L'oxydation de l'eau **est** lente (la surtension anodique observée est de l'ordre de 0,6 V). ❖ La réduction de l'eau dépend fortement du métal utilisé comme électrode.

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3. Réactions d'oxydo réduction spontanées		
3.1. Réaction spontanée en solution	➢ Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel.	❖ Notion de potentiel mixte
3.2. Action d'un cation métallique sur un métal		❖ Cémentation
3.3. Action des acides sur les métaux		❖ Action d'un acide à anion non oxydant sur le magnésium. ❖ Action d'un acide à anion non oxydant sur le plomb. ❖ Action des ions oxonium sur le métal zinc
4. Réaction spontanée dans une pile		❖ Conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. ❖ Utiliser les courbes i =f(E) pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.

Approche Doc. 6 : La pile est une source d'énergie.
TP 6 : Courbes intensité -potentiel.

Annexe bibliographique

E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavease, M. Quark, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami and A.J. Thor, *"Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry"*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Green Book, troisième edition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge (2008).