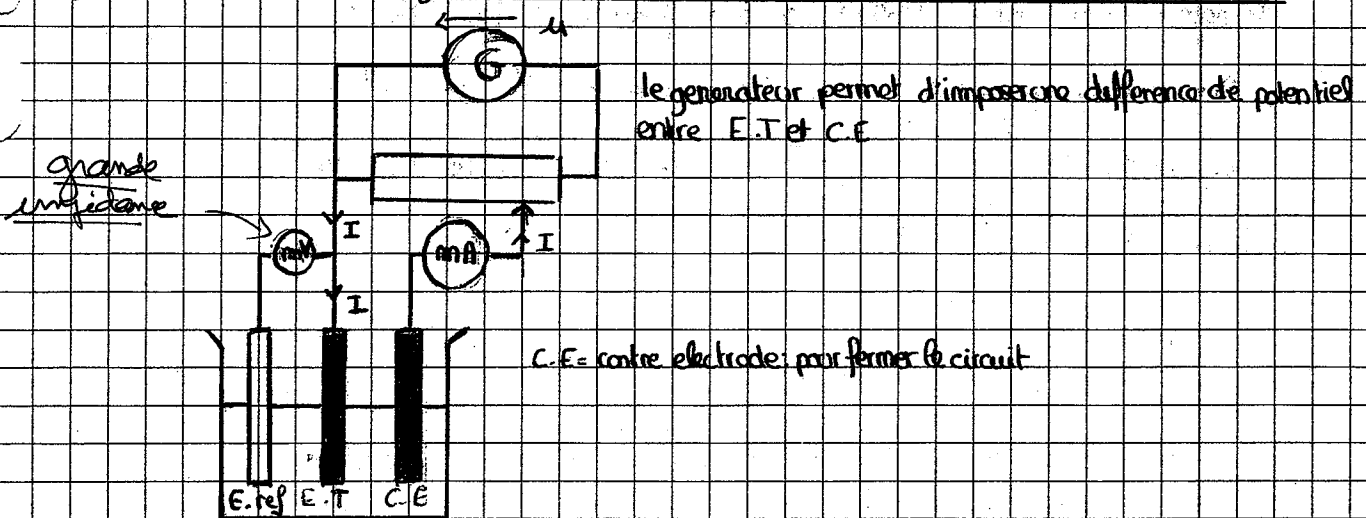


9.1 : Approche quantitative de la cinétique électrochimique

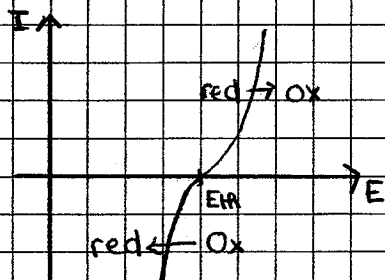
- Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.



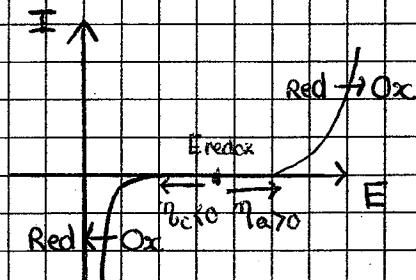
- Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.

$$I = \frac{dq}{dt} = n_1 n_2 S \left(\frac{d\xi}{dt} \right) \text{ or } \frac{d\xi}{dt} = v \text{ donc } I = n_1 n_2 S v$$

- Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes I-E



système rapide : une valeur unique parfaitement définie pour $I=0$



système lent : $I=0$ pour une grande plage de E
Présence de surtensions anodique et cathodique

- Associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.
Quand E augmente, I augmente puis saturer car ne peut pas approcher suffisamment (vite) de l'espèce consommée.
→ le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du réactif.

on a $i_{lim} = k_0 [Red]$ avec k_0 coefficient de diffusion

- Donner l'allure qualitative de branche d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standards, concentrations et surtensions de "seuil"

- regarder si réaction lente ou rapide
- placer le potentiel standard
- si réaction lente : surtensions
- si limite de concentration : palier de diffusion
- si solvant : pas de palier de diffusion mais mur de solvant

• Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel

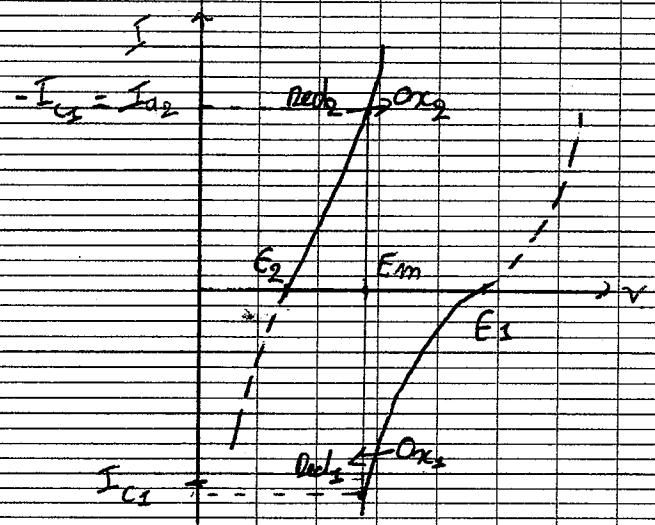
- utiliser le montage à 3 électrodes : relier les 2 électrodes au générateur en intercalant un ampèremètre. Placer 2 voltmètres entre l'anode et l'électrode de référence et entre l'électrode de référence et la cathode
- Augmenter la tension entre l'anode et la cathode : relever les valeurs de i , et des différences de potentiel V_A et V_C (ie $V_A - V_{ref}$ et $V_C - V_{ref}$)
- Faire le tracé de la courbe $I-E$

9.2 Phénomènes de corrosion humide

Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbe courant - potentiel

Pour 2 couples red₁/Ox₁ de potentiel E₁
 red₂/Ox₂ de potentiel E₂

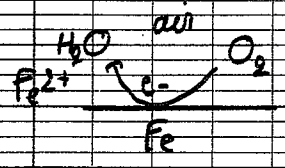
Réaction: red₂ sur Ox₁, possible si E₁ > E₂ (selon la thermodynamique)



E_{em} potentiel mixte.

Interpréter un phénomène de corrosion uniforme

Corrosion uniforme: totalité du système et le siège de la réaction d'oxydo-réduction - échange direct d'électron.



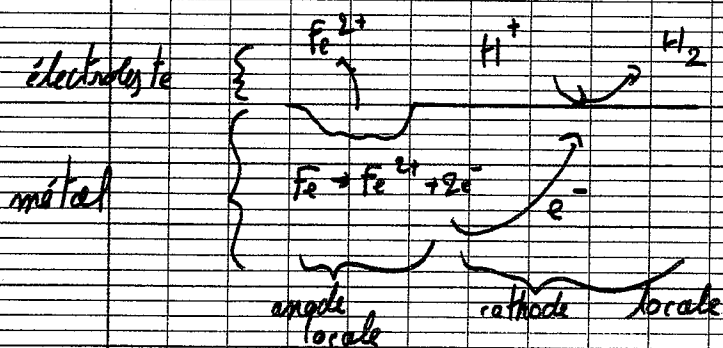
Citer des facteurs aggravant la corrosion

- Milieu environnant:
- Concentration variable en O₂ dissout
 - Présence d'anions peuvent complexer les cations issus de l'oxydation du métal.
 - Température.

- Matériaux :
- Hétérogénéité de l'état du métal
 - Hétérogénéité de sa composition (alliage, 2 métaux différents en contact)
 - Différentes contraintes sur le métal.

Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux :

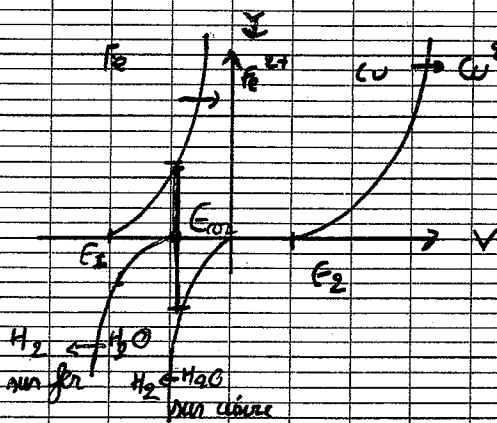
Corrosion différentielle : Due à une hétérogénéité de placement des électrons dans le métal



Dans le cas de 2 métaux :

$$E_1 = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) \approx -0,5\text{V}$$

$$E_2 = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) \approx 0,4\text{V}$$



E_1 est le métal le plus réducteur qui s'oxyde.

Exploiter les courbes pour expliquer qualitativement :

- La qualité de la protection par un revêtement négatif :

Une couche de métal recouvre le métal à protéger pour l'isoler du milieu corrosif. En cas de rayure, le plus électro-négatif s'oxyde.

- Le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

On place le métal à protéger en contact avec un métal plus électro-positif qui va jouer le rôle d'anode et être consommé à la place du métal à protéger.

Etaler l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique

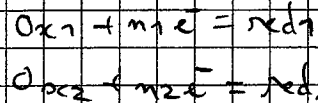
Du fait de la liaison avec un circuit électrique, le second principe se traduit par $\Delta G \leq \delta W_{elec}$ + travail électrique élémentaire reçu par le système (cellule électrochimique)

$P = P_{ext} = ct$ (isobare)
 $T = T_{ext} = ct$ (isotherme)
 $\Rightarrow dG = \Delta_r G d\xi$

$\Delta_r G d\xi \leq \delta W_{elec}$

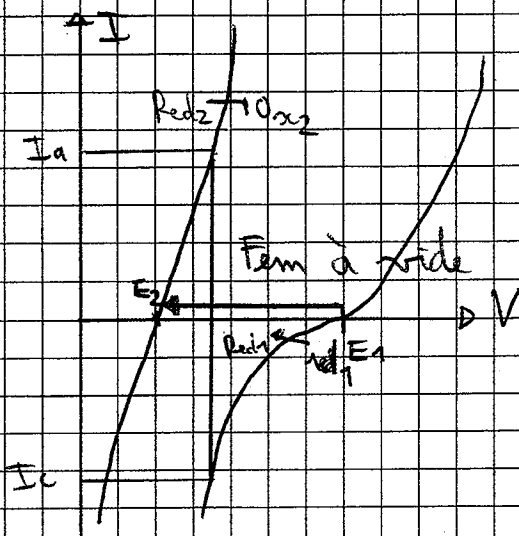
Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F (E_2 - E_1)$$



Déterminer la capacité d'une pile en Ah et l'intensité totale délivrée en une heure

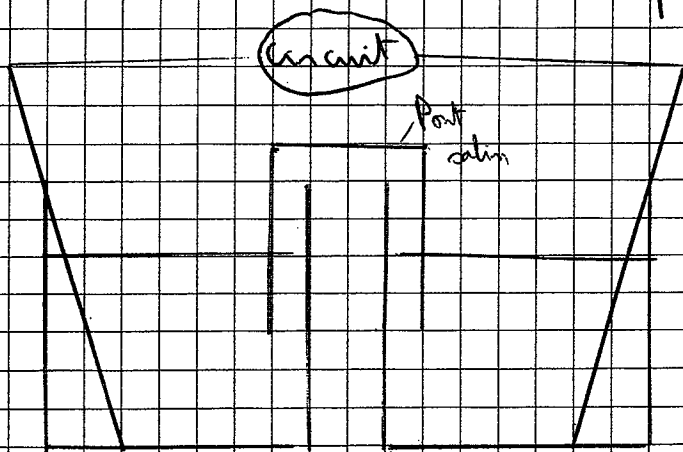
Utiliser les courbes courant-potentiel pour prévoir la valeur de la tension à vide



Citer des paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique

Température

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale utilisant les piles



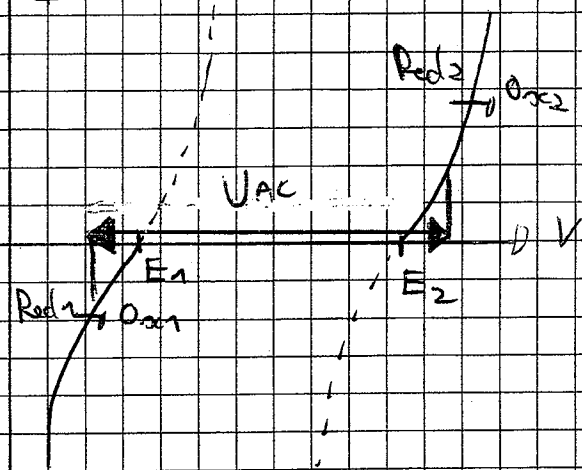
Esc: Pile Daniell
 $Zn | Zn^{2+}, SO_4^{2-} || Cu^{2+}, SO_4^{2-} | Cu$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

Utiliser les courbes courant potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Il y a une tension seuil à dépasser $\uparrow I$
 pour inverser la réaction naturelle

$$E_2 - E_1 \leq U_{AC}$$



• • • Pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur

- Polarisation
- ne pas favoriser d'autre réaction
- prendre en compte la résistance du pont salin

Propagation dans un plasma

Utiliser : $\vec{E} \cos(\omega t - kx) \rightarrow \vec{E} \exp(i(\omega t - kx))$

$$\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \times (-ik) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \times i\omega \quad + \text{Equations de Maxwell}$$

Relation de dispersion : injecter la forme de la solution (OPPI) dans l'équation de propagation du plasma

$$\boxed{k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}} \quad , \quad \omega_p = \left(\frac{n e^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} = 2\pi f_p$$

Définir : dispersion = la vitesse de phase d'une OPPI dépend de sa pulsation \Rightarrow dans le cas d'un paquet d'onde, il y a étalement.

Expliquer : fréquence de coupure : une OPPI incidente sur un plasma, de fréquence f via la relation de dispersion

si $f > f_p$: l'onde continue de se propager dans le plasma

si $f < f_p$: l'onde ne se propage (presque) plus dans le plasma (ionosphère $f_c = 10 \text{ MHz}$)

Décrire : Propagation d'un paquet d'onde = chaque composante monochromatique du paquet d'onde se propage avec sa propre vitesse de phase $v_p(\omega) = \frac{\omega}{k(\omega)} \Rightarrow$ l'enveloppe du paquet d'onde se déforme en $k(\omega)$ se propageant : il y a étalement du paquet d'onde. (Propagation $\Rightarrow \omega > \omega_p$)

Calculer : (Propagation $\Rightarrow \omega > \omega_p$)

$$\boxed{v_g = \frac{d\omega}{dk}}$$

Différencier la relation de dispersion

$$\Rightarrow 2k dk = \frac{2\omega d\omega}{c^2}$$

Associer $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ non constante \Rightarrow étalement du paquet

d'onde \oplus vitesse de groupe = vitesse de propagation du

maximum = vitesse de l'information / de l'énergie

Propagations et rayonnement

Equation de d'Alembert dans le vide vide de charge et de courant :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{idem pour } \vec{B}) \quad (*)$$

Citer : Solution de (*) a une dimension de la forme

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r} - c\vec{t}) + \vec{E}(\vec{r} + c\vec{t})$$

Decrire : Onde plane = onde onde telle que dans tout plan perpendiculaire a une certaine direction fixe les champs \vec{E} et \vec{B} soient uniformes, a tout instant.

Onde plane progressive = onde plane (plan \perp direction de propagation) + mise sous forme $\vec{E}(\vec{r} - c\vec{t})$ (vitesse c , vecteur unitaire de propagation = $\pm \vec{e}_x$)

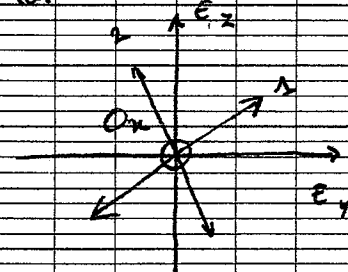
Dans le vide : $(\vec{e}_x, \vec{E}, \vec{B})$ directe, $\vec{B} = \frac{\vec{e}_x \wedge \vec{E}}{c}$, $\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{E}\|}{c}$

OPPT : $\vec{E}(\vec{r}, t) = A \cos(\omega t - kx + \varphi) \vec{e}_x$

Expliquer : Une OPPT transporte une energie infinie \Rightarrow ça n'existe pas \Rightarrow paquet d'ondes (flux du vecteur de Poynting)

Citer : Ondes radio ($10^5 - 10^8$ Hz) \Rightarrow communication // Micro-ondes ($10^9 - 10^{12}$ Hz) \Rightarrow radar // visible ($3,8 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$) \Rightarrow photosynthèse // UV ($\sim 3 \cdot 10^{16}$) \Rightarrow tannage, stérilisation // Rayons X ($10^{16} - 10^{19}$ Hz) \Rightarrow radiographie, étude de la matière // Rayons γ ($> 10^{19}$ Hz) \Rightarrow dangereux.

Reconnaître : Polarisation = evolution de la direction de \vec{E} en un point au cours du temps du point de vue d'un observateur situé sur le vecteur d'onde ($k\vec{e}_x$) et regardant l'onde venir vers lui



Polarisation rectiligne

Loi de Malus : Une onde plane polarisée rectilignement d'intensité I_e passe à travers un polariseur avec θ l'angle entre la polarisation et l'axe du polariseur, on a

$$I_{\text{sortant}} = I_e \times \cos^2(\theta)$$

①

4.5) Propagation et rayonnement

Établir : $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma_0 \omega}}$

Interpréter : l'onde se dissipe au bout de quelques

si $\sigma_0 \rightarrow +\infty$ (conducteur parfait)

$\delta \rightarrow 0$

Établir : $\vec{E}_i = -E_0 e^{i(-Kz + \omega t)} \vec{e}_z$

$\vec{B}_i = \frac{E_0}{c} e^{i(-Kz + \omega t)} \vec{e}_y$

1: Dans le conducteur parfait

$\sigma = +\infty$ d'où $\vec{E} = \vec{0}$

(car $P_V = \sigma E^2 \neq \infty$)

$\Rightarrow \begin{cases} P = 0 \text{ (M-G)} \\ \vec{j} = 0 \text{ (Ohm locale)} \end{cases}$

$\Rightarrow \vec{B} = \vec{0}$ (M-F, M-A)

$\Rightarrow \vec{B} = \vec{0}$ (car $\langle \vec{B} \rangle = 0$)

2: $\vec{E}_{\text{tot}}(0_+) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{n} = \vec{0}$ (\vec{E} est tangent à la surface)

$\vec{B}_{\text{tot}}(0_+) \perp \vec{e}_z \perp \vec{n}$

D'où $\vec{E}_r = E_0 e^{i(Kz + \omega t)} \vec{e}_z$

$\vec{B}_r = \frac{K}{\omega} \wedge \vec{E}_r$

$= \frac{E_0}{c} e^{i(\omega t + Kz)} \vec{e}_y$

Interpréter : les moments de charges sont non nuls mais la charge est en moyenne nulle

$\vec{B}_{\text{tot}}(0_+) \neq 0$

Reconstruire : $\vec{E}(x,t) = f(x) g(t) \vec{e}_z$

Caractériser : ne transporte pas d'énergie

Utiliser : Dans une cavité

$\vec{E}_{\text{total}} = 2 E_0 \sin(\omega t) \sin(Kx) \vec{e}_z$

$\Rightarrow \begin{cases} Ka = n\pi \\ \omega = cK = \frac{n\pi c}{a} \end{cases}$

2

Rayonnement : Justifier : On peut faire des superpositions pour :

- des ondes polychromatiques (différents ω)
- des ondes polarisées ($\neq \emptyset$)
- des ondes planes (\neq positions)

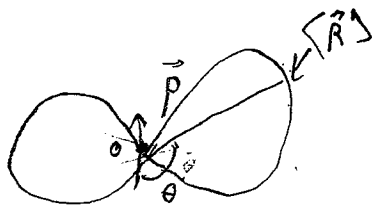
Formules :

- $r \gg a$ (approximation dipolaire)
- $a \ll \lambda$ (approximation non relativiste)
- $\lambda \ll r$ (zone de rayonnement)

Analyser - Effectuer : invariante par rotation autour de \vec{p}
 Bilan énergétique : $\mathcal{E} = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$

Représenter :

$$\langle \vec{R} \rangle = \frac{\mu_0^2 c P_0^2 \sin^2 \theta}{2 \epsilon_0 r^2 \lambda^4} dr \propto \frac{1}{\lambda^4}$$



rayonnement peu directif
 maximal sur le plan équatorial
 et pour toute sphère de centre O
 $P_{r,\theta}$ est la même