

Programme de colle

Semaine 15 (du 12/01 au 16/01)

Les colles se déroulent en trois parties : une (au moins, il peut y en avoir plusieurs) question de cours tirée de la liste ci-dessous, puis un exercice imposé parmi ceux listés et enfin, si le temps le permet, un exercice au choix du collé.

Partie 1 – Questions de cours

Rayonnement dipolaire électrique

- Nommer et énoncer les approximations utiles pour l'étude du rayonnement dipolaire électrique
- Donner la forme des champs produits par un dipôle oscillant par une analyse des symétries et invariances, donner la relation de structure
- Aspects énergétiques (champs fournis) : calculer le vecteur de Poynting, la puissance rayonnée, définir puis tracer l'indicatrice de rayonnement

Cinétique électrochimique

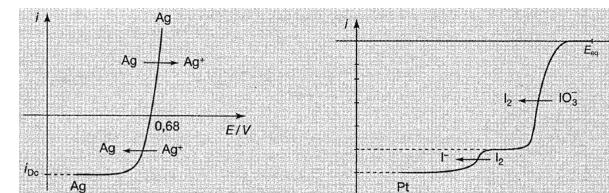
- Rappels d'oxydoréduction de MPSI (couples Ox/Red, demi-équations, loi de Nernst, diagrammes E - pH).
- Établir le lien entre la vitesse de réaction et l'intensité du courant
- Décrire le montage à trois électrodes permettant le tracé des courbes courant-potentiel
- Courbes courant-potentiel :
 - Identifier les branches anodique/cathodique, puis la nature des réactions
 - identifier un système rapide ou lent
 - Définir le courant limite de diffusion et donner les paramètres d'influence
 - Expliquer le mur du solvant
 - Tracer ou analyser des vagues successives

Partie 2 – Exercices imposés

Exercice 1 Vagues successives

On donne les courbes intensité-potentiel relatives aux systèmes suivants :

1. solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur électrode d'argent ;
2. solution d'iodate de sodium ($\text{Na}^+, \text{IO}_3^-$) à $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur électrode de platine.



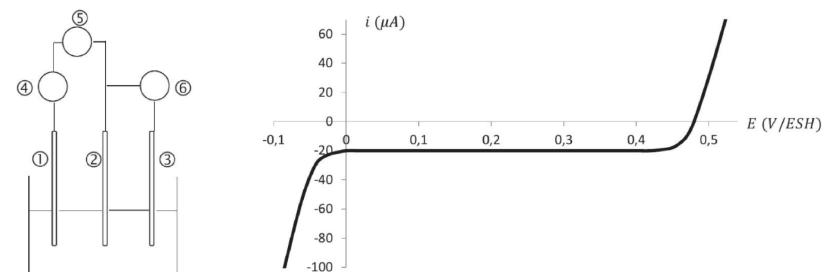
1. Les systèmes électrochimiques (1) et (2) sont-ils rapides ou lents ?
2. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique pour le système (1) ?
3. Pour quelle raison observe-t-on des vagues de hauteur différente pour le système (2) ?
4. Sans tenir contre de l'électro-activité du solvant, prévoir l'allure de la courbe courant potentiel correspondant à une solution d'ions Fe^{2+} et d'ions Ag^+ aux concentrations respectives C_0 et $2C_0$ sur électrode de platine. On considérera que les coefficients de diffusion des diverses espèces sont très voisins et que tous les couples sont rapides sur électrode de platine.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$.

Exercice 2 Analyse d'une courbe courant-potentiel

On donne ci-dessous l'allure de la courbe courant-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+; \text{I}^-_{(\text{aq})}$) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- du triiodure de potassium ($\text{K}^+; \text{I}_3^-_{(\text{aq})}$) à la concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

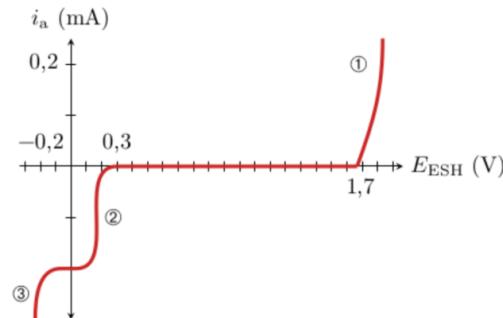


1. Sur le montage à trois électrodes, nommer les électrodes 1 à 3 et les appareils 4 à 6.
2. Reproduire l'allure de la courbe courant-potentiel et y indiquer les équations des demi-réaction qui s'y déroulent ainsi que leur sens.
3. Préciser en justifiant si le couple I_3^-/I^- est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie.
4. Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.
5. Retrouver, par le calcul, le potentiel à courant nul de l'électrode de travail.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2_{(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2_{(\text{g})}) = 0,0 \text{ V}$.

Exercice 3 Vrai ou faux ?

On dispose de 100mL d'une solution d'ions Cu^{2+} initialement à la concentration $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH nul. La courbe ci-dessous est obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes sur une électrode de travail en platine.



Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? On justifiera soigneusement les réponses.

1. La vague (1) correspond à la réduction du solvant.
2. La vague (2) est associée à la réduction de Cu^{2+} .
3. La vague (3) ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée.
4. La réduction des ions cuivre (II) sur platine est un système rapide.
5. Avec une solution à $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de 0,1 mA.
6. La surtension anodique est voisine de 0,5 V.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,0 \text{ V}$

Partie 3 – Exercices supplémentaires

Tout exercice sur le rayonnement dipolaire électrique

Cinétique électrochimique

- Tracé de l'allure qualitative de courbes courant-potentiel à partir de données expérimentales
- Analyse de courbes courant-potentiel
- Applications diverses