

Semaine 19 : du 02/03 au 06/03

Remarque : pour cette semaine, 2 questions de cours : l'une de chimie, l'autre de physique.

Le programme de colles contient :

- **cours et exercices :** le(s) chapitre(s) H1, D5 et D6 ;
- **cours uniquement :** le(s) chapitre(s) D7, H2 et H3 ;
- les blocs **4.1** et **4.2** du programme de PCSI Chimie et les blocs **1.7.3**, **1.7.4** et **1.7.5** du programme de PCSI Physique avec les questions de cours suivantes :

Ch 4.1.a. Donner l'équation-bilan puis tracer le diagramme de prédominance associé au couple acide acétique / ion acétate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$), $\text{p}K_a = 4,76$.

Ch 4.1.b. Écrire les équations de dissolution et exprimer les produits de solubilité K_s des composés suivants : PbSO_4 (sulfate de plomb) et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde de fer III). À quelle condition sur les concentrations $[\text{Pb}^{2+}]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ le précipité PbSO_4 existe-t-il ?

Ch 4.1.c. Calculer la solubilité (en mol.L^{-1}) du carbonate d'argent Ag_2CO_3 (dissocié en ions Ag^+ et ions carbonate CO_3^{2-}) dans l'eau à 298 K, température à laquelle $K_s = 8,1 \cdot 10^{-18}$.

Ch 4.1.d. Tracer le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, pour lequel $\text{p}K_s = 15,1$ pour une concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ fixée.

Ch 4.2.a. Calculer les nombres d'oxydation du fer dans Fe et Fe^{3+} , du manganèse dans MnO_2 et MnO_4^- , du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, du chlore dans ClO^- .

Ch 4.2.b. On considère les couples formés des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ d'une part, $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et I^- d'autre part. Écrire les demi-réactions rédox associées et en déduire pour chacun des couples l'espèce oxydée et l'espèce réduite. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre les espèces de ces 2 couples. Quel est le sens prévisible de cette réaction si les potentiels standard valent 0,08 V pour le couple du thiosulfate et 0,54 V pour le couple du diiode ?

Ch 4.2.c. La pile Daniell est schématisée par



avec $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. Représenter le schéma de cette pile, en précisant l'anode, la cathode, et les sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit électrique extérieur auquel est branchée la pile. Comment est assurée la continuité du courant électrique à l'intérieur de la pile ? Calculer la tension à vide de la pile.

Ph 1.7.5.a. Rappeler l'expression de la résultante et établir celle de la puissance des forces de Laplace subies par une barre conductrice en translation perpendiculairement à sa longueur, parcourue par un courant et placée dans un champ magnétique extérieur uniforme et stationnaire perpendiculaire au plan formé par la barre et la direction de son déplacement.

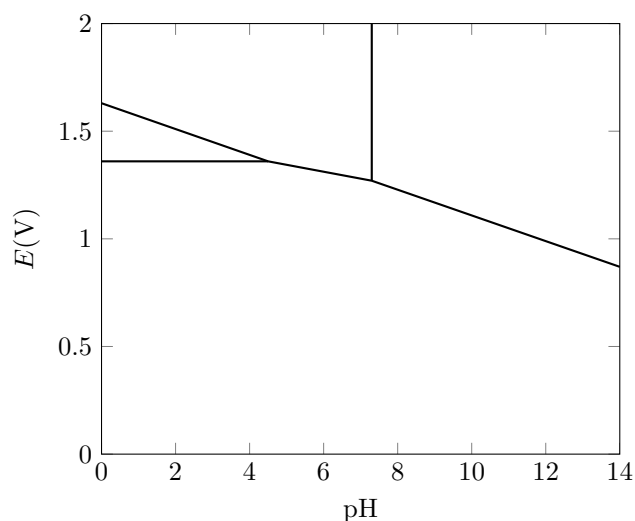
Ph 1.7.5.b. Rappeler l'expression du couple et établir celle de la puissance des actions mécaniques de Laplace dans le cas d'une spire rectangulaire, parcourue par un courant, en rotation autour d'un axe de symétrie de la spire passant par les deux milieux de côtés opposés et placée dans un champ magnétique extérieur uniforme et stationnaire orthogonal à l'axe.

Ph 1.7.5.c. Établir l'expression de la force électromotrice induite dans la configuration des rails de Laplace : circuit fermé formé de 2 rails parallèles connectés et d'une barre conductrice en mouvement placée sur les deux rails, de direction perpendiculaire à la direction des rails, en translation selon la direction des rails, l'ensemble étant placé dans un champ magnétique stationnaire et uniforme de direction perpendiculaire au plan formé par les rails et la barre. En déduire l'équation électrique liant courant induit et vitesse de la barre d'une part, et l'équation mécanique liant courant induit et accélération d'autre part. On supposera la barre de résistance R , le reste du circuit étant de résistance négligeable.

Chapitre H1 : Oxydo-réduction & Diagrammes potentiel-pH

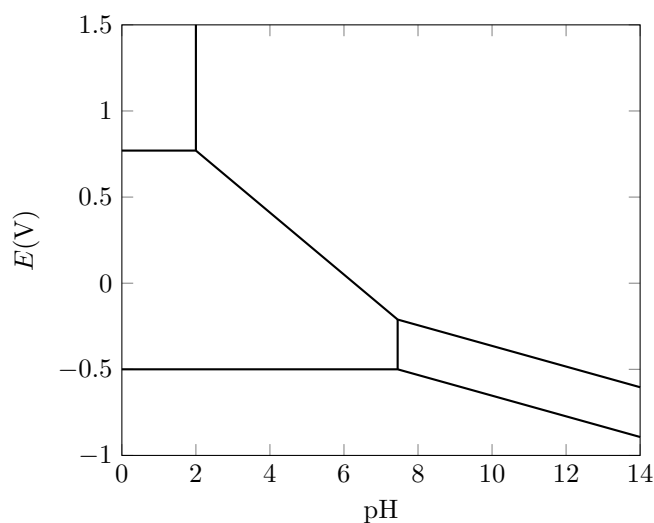
Questions de cours :

- ChH1 - Établir la relation existant entre la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Préciser selon la réversibilité de l'évolution.
- ChH1 - À partir de la relation (admise) entre l'enthalpie libre de réaction et le potentiel d'électrode, déterminer la relation liant enthalpie de réaction $\Delta_r G$ et tension à vide de la pile e_{pile} . Les réactions aux électrodes devront être explicitées.
- ChH1 - Tracer, en justifiant, l'évolution des courbes E-pH pour les couples de l'eau (H^+/H_2) et (O_2/H_2O).
- ChH1 - On donne le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore, comprenant les éléments $Cl_{2(aq)}$, $Cl_{(aq)}^-$, $HClO_{(aq)}$ et $ClO_{(aq)}^-$. Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Établir l'équation d'une (au choix de l'examineur) des frontières du diagramme à partir des équations-bilans liant les espèces qu'ils séparent. À quoi correspondent les segments verticaux dans les diagrammes potentiel-pH ?



Le dichlore dissous dans l'eau est-il stable à tout pH ? Écrire les réactions de dismutation du dichlore selon la valeur du pH. Comment s'appelle la réaction se produisant en sens inverse ?

- ChH1 - On donne le diagramme potentiel pH du fer comprenant les éléments $Fe_{(s)}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$. Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Superposer à ce diagramme le diagramme des espèces de l'eau ($E^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$, $E^0(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$) en prenant $p = 1$ bar pour les espèces gazeuses. En déduire les formes du fer stables dans l'eau en fonction du pH. Écrire la réaction de l'eau avec le fer en milieu acide.



Programme :

Dans le programme de PCSI Chimie (p.23–24) :

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

Dans le programme de PSI, en aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie (p.39–40) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.
8.3. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	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.

Chapitre D5 : Équations de Maxwell et ARQS magnétique

Questions de cours :

ChD5 - Sachant $\text{div}(\text{rot } \vec{A}) = 0$, vérifier la compatibilité des équations de Maxwell avec l'équation locale de conservation de la charge.

ChD5 - Soit l'équation locale de Poynting :

$$\frac{\partial u_{\text{em}}}{\partial t} + \text{div } \vec{\Pi} + p_v = 0$$

Expliciter la signification des différents termes.

Programme :

En électromagnétisme (p.22) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.5. Électromagnétisme dans l'ARQS	
Courants de déplacement.	Établir la compatibilité des équations de Maxwell avec la conservation de la charge.
ARQS magnétique.	Simplifier les équations de Maxwell et l'équation de conservation de la charge dans l'ARQS en admettant que les courants de déplacement sont négligeables.
	Étendre le domaine de validité des expressions des champs magnétiques obtenues en régime stationnaire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
6.1.3. Bilan de Poynting de l'énergie électromagnétique dans un milieu quelconque	
Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Équation locale de Poynting.	Identifier les différents termes de l'équation locale de Poynting.
	Exprimer la puissance rayonnée à travers une surface à l'aide du vecteur de Poynting.

Chapitre D6 : Induction de Neumann

Questions de cours :

- ChD6 - Décrire la géométrie des courants de Foucault dans le cas d'un conducteur cylindrique ohmique soumis à un champ magnétique uniforme et oscillant parallèle à son axe. Exprimer le vecteur densité de courant électrique puis la puissance dissipée par effet Joule.
- ChD6 - Exprimer l'énergie magnétique d'une bobine seule ou de deux bobines couplées en fonction des inductances et des intensités.
- ChD6 - Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique, et vérifier sa cohérence dans le cas d'un solénoïde en négligeant les effets de bord.
- ChD6 - Dans le cas de 2 bobines couplées, établir l'inégalité $M^2 \leq L_1 L_2$.

Programme :

En électromagnétisme (p.22) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.5. Électromagnétisme dans l'ARQS	
Induction.	Relier la circulation du champ électrique à la dérivée temporelle du flux magnétique.
Courants de Foucault.	Décrire la géométrie des courants de Foucault dans le cas d'un conducteur cylindrique soumis à un champ magnétique parallèle à son axe, uniforme et oscillant. Exprimer la puissance dissipée par effet Joule en négligeant le champ propre et expliquer le rôle du feuilletage.
Énergie magnétique.	Exprimer l'énergie magnétique d'une bobine seule ou de deux bobines couplées en fonction des coefficients d'inductance et des intensités.
Densité volumique d'énergie magnétique.	Déterminer, à partir de l'expression de l'énergie magnétique, l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique dans le cas d'une bobine modélisée par un solénoïde long. Citer l'expression de la densité volumique d'énergie magnétique.
Couplage partiel, couplage parfait.	Établir, dans le cas de deux bobines couplées, l'inégalité $M^2 \leq L_1 L_2$.

Chapitre D7 : Milieux ferromagnétiques

Questions de cours :

- ChD7 - À partir du théorème d'Ampère et de la conservation du flux magnétique, établir l'expression du champ magnétique présent dans l'entrefer d'un électroaimant dans le modèle du ferromagnétique linéaire.
- ChD7 - Établir l'expression de l'inductance propre d'une bobine à noyau dans le modèle ferromagnétique linéaire.
- ChD7 - Décrire le montage d'acquisition du cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique, et exprimer le champ magnétique et l'excitation magnétique en fonction des grandeurs électriques mesurées. Établir la relation entre l'aire du cycle et la puissance volumique moyenne dissipée par hystérésis.

Programme :

En électromagnétisme (p.22–23) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.6. Milieux ferromagnétiques	
Aimant permanent, champ magnétique créé dans son environnement.	Décrire, à partir d'une formule fournie exprimant le champ d'un dipôle magnétique, le champ créé par un aimant à grande distance et représenter qualitativement les lignes de champ magnétique.
Actions subies par un dipôle magnétique dans un champ magnétique extérieur.	Utiliser les expressions fournies de l'énergie potentielle, de la résultante et du moment.
Magnéton de Bohr.	Décrire qualitativement l'évolution d'un dipôle magnétique dans un champ magnétique extérieur. Établir l'expression du magnéton de Bohr dans le cadre du modèle de Bohr.
Aimantation d'un milieu magnétique.	Définir le champ d'aimantation d'un milieu magnétique.
Courants d'aimantation.	Associer à une distribution d'aimantation une densité volumique de courants liés équivalente, l'expression étant admise.
Vecteurs champ magnétique, excitation magnétique et aimantation.	Définir le vecteur excitation magnétique.
Équation de Maxwell- Ampère écrite avec le vecteur excitation magnétique.	Écrire l'équation de Maxwell-Ampère dans un milieu magnétique.
Milieu ferromagnétique.	Interpréter qualitativement que les sources de l'excitation magnétique sont les courants électriques libres, et que celles de champ magnétique sont les courants électriques libres et l'aimantation. Représenter l'allure des cycles d'hystérésis (excitation magnétique, aimantation) et (excitation magnétique, champ magnétique) d'un milieu ferromagnétique. Distinguer milieu dur et milieu doux ; citer des exemples de matériaux.
Milieu ferromagnétique doux.	Compétence expérimentale : tracer le cycle d'hystérésis d'un milieu ferromagnétique. Modéliser un milieu doux par une relation constitutive linéaire. Définir la perméabilité relative et donner un ordre de grandeur.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Circuit magnétique avec ou sans entrefer.	Décrire l'allure des lignes de champ dans un circuit magnétique en admettant que les lignes de champ sortent orthogonalement à l'interface dans un entrefer.
Électroaimant.	Exprimer le champ magnétique produit dans l'entrefer d'un électroaimant.
Inductance propre d'une bobine à noyau de fer doux modélisé linéairement.	Établir l'expression de l'inductance propre de la bobine à noyau. Vérifier l'expression de l'énergie magnétique : $E_{\text{mag}} = \iiint \frac{B^2}{2\mu_0\mu_r} d\tau.$
Pertes d'une bobine réelle à noyau.	Exprimer le lien entre l'aire du cycle hystérésis et la puissance moyenne absorbée. Décrire les différents termes de pertes d'une bobine à noyau : pertes fer par courants de Foucault et par hystérésis, pertes cuivre.

Chapitre H2 : Courbes intensité potentiel

Questions de cours :

ChH2 - Établir le lien existant entre vitesse volumique molaire de réaction et intensité du courant.

ChH2 - Décrire le montage à 3 électrodes. On précisera le rôle de chaque électrode et la relation entre la tension mesurée et le potentiel de l'électrode de travail.

ChH2 - Expliquer les notions de mur de solvant et de palier de diffusion.

Programme :

En aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie (p.38) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.2. Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : • surpotentiel ; • systèmes rapides et systèmes lents ; • nature de l'électrode ; • courant de diffusion limite ; • vagues successives ; • domaine d'inertie électrochimique du solvant.	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. Relier, à l'aide de la loi de Fick, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à 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. Capacité expérimentale : tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.

Chapitre H3 : Conversion électrochimique et corrosion humide

Questions de cours :

ChH3 - Tracer la courbe (i,E) associée à un fonctionnement générateur d'une pile puis en déduire la tension théorique de fonctionnement.

ChH3 - Tracer la courbe (i,E) associée à un fonctionnement électrolyse d'une pile puis en déduire la tension théorique de fonctionnement.

Programme :

En aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie (p.39–40) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.3. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	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.
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	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.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Compétence expérimentale : étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.4. Corrosion humide ou électrochimique	
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	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.
Protection contre la corrosion : • revêtement ; • anode sacrificielle ; • protection électrochimique par courant imposé.	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.
Passivation.	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.
	Capacité expérimentale : mettre en évidence le phénomène de corrosion et les facteurs l'influençant.