

Conduction thermique Électrochimie

La colle commence par une application de cours extraite de la liste ci-dessous et se poursuit par un exercice.
Je rappelle que vous trouverez sur mon site la version complétée du poly de cours,
ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler s'il en manque !


Au programme



Chaque étudiant sera interrogé sur les deux thèmes au programme :
une question de cours d'électrochimie sera suivie d'un exercice sur la conduction thermique,
et réciproquement.


Chapitre 20 : Conduction thermique

Questions de cours et exercices.

- ▷  **Attention !** Le programme est désormais explicitement limité aux géométries unidimensionnelles cartésiennes. **Tous les bilans sur des systèmes mésoscopiques dans une géométrie autre que cartésienne sont exclus**, en particulier pour démontrer l'équation de la chaleur.
- ▷ Néanmoins, les exercices nécessitant une simple application de la loi de Fourier en coordonnées cylindriques ou sphériques (calcul de résistance thermique, profil de température, etc.) peuvent toujours être donnés car les techniques sont les mêmes qu'en électromagnétisme.
- ▷ Pour étoffer les exercices sur les bilans mésoscopiques, ne pas hésiter en revanche à considérer le cas de production interne de chaleur ou d'échange en surface par convection et/ou rayonnement. Toutefois, rien n'est à connaître à ce sujet, et les questions doivent donc être relativement guidées.

Chapitre 21 : Cinétique électrochimique

Questions de cours et exercices.

- ▷  **Attention !** Ce chapitre ne concerne que l'allure générale des diagrammes courant-potentiel, et leur application aux réactions locales (potentiel mixte). Ni les piles ni les électrolyses n'ont été abordées.

Chapitre 22 : Corrosion

Questions de cours et exercices.

- ▷ Le programme est désormais très restreint sur ce thème. Le seul mécanisme au programme est la corrosion différentielle par hétérogénéité du support (anode sacrificielle). La corrosion différentielle par hétérogénéité du milieu (modèle de la goutte d'Evans) n'est plus au programme, et me semble désormais bien trop éloignée de ce qui est fait en classe pour pouvoir être donnée.
- ▷ Le cours sur les piles et électrolyses n'a pas encore été fait, il est donc logique que les étudiants aient des difficultés sur les bilans de matière avec charge échangée (un seul exemple en TD). Vous pouvez poser des questions à ce sujet, mais il faudra alors les guider.

Révisions R8 : Diagrammes potentiel-pH

Questions de cours et exercices, les étudiants n'ayant jamais été interrogés sur ce thème l'an dernier.

Questions d'application directe du cours

Seuls les étudiants du groupe PT* (trinômes 1 à 6) seront interrogés sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

20.1 - Établir le profil de température en régime permanent $T(x)$ dans une plaque plane d'épaisseur e , section S , faite dans un matériau de conductivité thermique λ .

La méthode utilisée (conservation du flux ou double intégration de l'équation de la chaleur) est laissée au choix de l'étudiant.

20.2 - Établir l'expression de la résistance thermique d'une plaque plane d'épaisseur e , section S , faite dans un matériau de conductivité thermique λ .

20.3 - Établir l'équation de la chaleur à une dimension cartésienne.

20.4 - Considérons une plaque plane d'épaisseur e , faite d'un matériau de diffusivité D et soumise à « un échelon » de température ΔT . Au choix de l'interrogateur, exprimer ou bien la durée τ caractéristique du régime transitoire ou bien exprimer l'abscisse x à laquelle avance le front de diffusion au bout d'un temps t , en raisonnant par analyse dimensionnelle. Commenter les résultats.

Éléments de réponse : On cherchera les expressions sous la forme $e^\alpha D^\beta \Delta T^\gamma$ ou équivalent. On insistera ensuite sur le fait que les résultats sont indépendants de ΔT ($\gamma = 0$), ce qui n'a rien d'intuitif, et sur la différence fondamentale entre un phénomène diffusif et un phénomène propagatif (ondulatoire) pour lequel on aurait $x = ct$.

(★) **20.5** - On considère l'espace et le temps discrétisés avec des pas respectifs Δx et Δt . Établir en fonction des températures aux différents points l'expression discrétisée de la dérivée spatiale seconde

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_j, t_i).$$

(★) **20.6** - Compléter le code Python ci-dessous permettant de résoudre l'équation de la chaleur unidimensionnelle par le schéma d'Euler explicite. Les températures sont stockées sous forme d'une liste de listes. On rappelle l'expression de la dérivée seconde discrétisée :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_j, t_i) = \frac{T(x_j + \Delta x, t_i) + T(x_j - \Delta x, t_i) - 2T(x_j, t_i)}{\Delta x^2}.$$

Avant toute écriture de code, on commencera par établir les relations de récurrence utiles.

```

1  ### Conditions aux limites données à gauche et à droite
2  Tg = 30
3  Td = 20

5  ### Initialisation de la liste des températures
6  T = [[None for j in range(Nx)] for i in range(Nt)]
7  T[0] = [20 for j in range(Nx)] # température initiale uniforme

9  ### à compléter !

```

(★) **21.1** - Schématiser le montage à trois électrodes et expliquer le rôle de chacune.

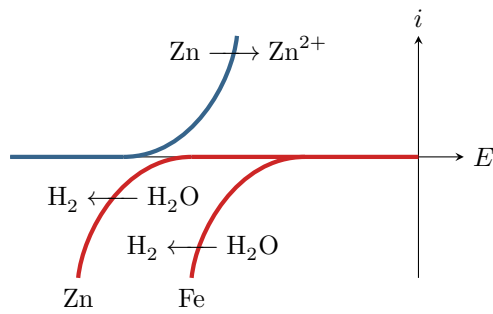
21.2 - À partir de données fournies par l'interrogateur, représenter l'allure de la courbe intensité-potential d'un couple redox.

Les données seront les suivantes :

- ▷ potentiel standard et concentration de la solution (pour le calcul du potentiel de Nernst);
- ▷ couple rapide ou lent, surpotentiels le cas échéant;
- ▷ surpotentiels des couples de l'eau sur l'électrode considérée, pour pouvoir construire les murs du solvant.

21.3 - Sur un exemple de deux courbes fournies par l'interrogateur (une courbe anodique et une courbe cathodique), identifier si une réaction peut avoir lieu ou si elle est cinétiquement bloquée. Le cas échéant, placer graphiquement le potentiel mixte et les courants anodique et cathodique.

22.1 - À partir d'un diagramme potentiel-pH fourni par l'interrogateur, indiquer si un métal peut ou non être résistant à la corrosion. On indiquera le cas échéant s'il s'agit d'une immunité ou d'une éventuelle passivation.

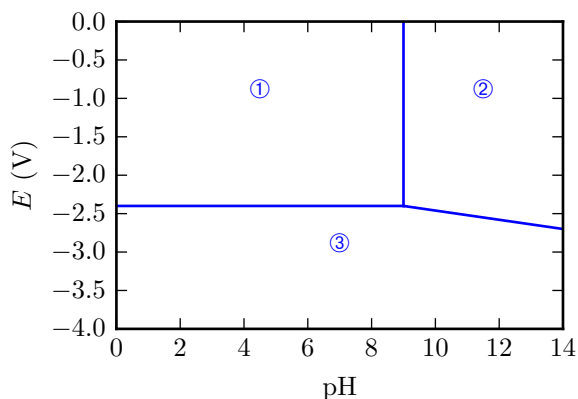


22.2 - Une anode sacrificielle est une barre de zinc mise en contact avec le fer à protéger dans une solution aqueuse. Les couples sont Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,77\text{ V}$) et Fe^{2+}/Fe ($E^\circ = -0,44\text{ V}$).

- ▷ En admettant que la cinétique ne modifie pas la prédiction thermodynamique, indiquer lequel des deux métaux est attaqué.
- ▷ À partir du jeu de courbes intensité-potentiel ci-dessous, indiquer sur quel métal le dégagement de dihydrogène est observé.

Éléments de réponse : Dans l'hypothèse où la réduction a lieu uniquement sur le zinc, on construit graphiquement le potentiel mixte et le courant de corrosion ; de même dans l'hypothèse où la réduction a lieu uniquement sur le fer. Ces processus étant sous contrôle cinétique, celui qui a réellement lieu est le plus rapide des deux, c'est-à-dire celui qui donne le courant de corrosion le plus élevé.

R11.1 - Écrire la loi de Nernst relative à un couple donné par l'interrogateur.



R11.2 - Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de trace de $10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $Mg_{(s)}$, $Mg_{(aq)}^{2+}$ et $Mg(OH)_{2(s)}$.

Attribuer chacun des domaines en justifiant, et établir l'équation d'une des frontières, au choix de l'interrogateur.

Données :

- ▷ $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,37\text{ V}$;
- ▷ $pK_s(Mg(OH)_2) = 11$.

R11.3 - Construire le diagramme potentiel-pH de l'eau. Les couples de l'eau doivent absolument être connus. Même s'il serait mieux de les connaître, les valeurs des potentiels standard pourront être rappelées si besoin, de même que les conventions de frontière pour les espèces gazeuses.

À quoi s'attendre pour le programme suivant ?

- ▷ Chapitre 23 : Ondes électromagnétiques dans le vide ;
- ▷ Chapitre 24 : Ondes électromagnétiques et milieux conducteurs ;
- ▷ Révisions R9 : optique géométrique.