

DS 6 (CCS) (4 heures)***Ondes Électromagnétiques, Rayonnement, Electrochimie***

La calculatrice est **autorisée**

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être **encadrés**.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrees.
Identification des questions et pagination	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question. La pagination est correctement effectuée.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Exercice 1 : La spectrométrie ICP-AES

Cet exercice s'intéresse à quelques aspects de la spectrométrie ICP-AES, acronyme de *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission atomique). Il s'agit d'une technique d'analyse de grande précision permettant la mesure de la nature et de la concentration des éléments qui se trouvent dans les matières solides, les liquides ou les gaz. Un spectromètre ICP-AES utilise une torche à plasma (FIGURE 1). À la base de la torche sont introduits de l'argon, ainsi que l'échantillon à analyser à l'état d'aérosol (microgouttelettes d'un diamètre maximum de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$). Le plasma est initié par l'envoi d'une décharge électrique et doit ensuite être entretenu à l'aide d'un bobinage qui crée un champ magnétique variable à haute fréquence.

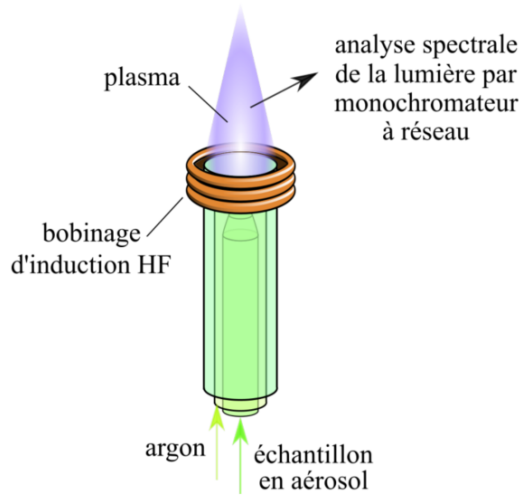
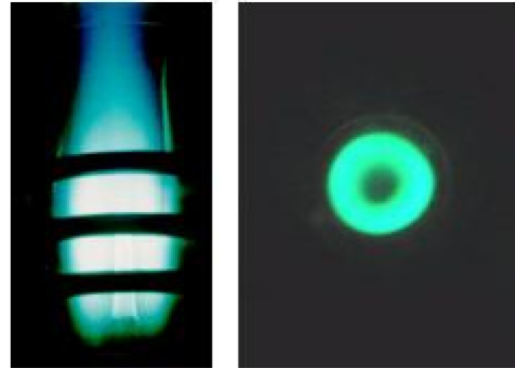


Schéma d'une torche à plasma



Photographies du plasma d'une torche
Vue latérale à gauche et vue axiale à droite

FIGURE 1

Dans le plasma, à plusieurs milliers de kelvins, l'échantillon est vaporisé, désolvaté, atomisé voire ionisé. Les atomes sont ionisés si leur énergie d'ionisation est inférieure à celle de l'argon, ce qui est le cas de la plupart des éléments chimiques.

Nous nous intéresserons aux effets du champ magnétique variable sur le plasma. L'étude analytique du plasma de la torche de la FIGURE 1 est complexe en raison notamment de la géométrie cylindrique du dispositif, de la forme du bobinage d'induction haute fréquence, de l'écoulement du gaz, des effets thermiques... On va néanmoins chercher à dégager quelques aspects physiques à l'aide d'une approche simplifiée en géométrie unidimensionnelle cartésienne.

On repère un point de l'espace par ses coordonnées cartésiennes (x, y, z) dans une base orthonormée directe $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. Le plasma est un gaz composé d'ions supposés fixes et d'électrons mobiles. Il est localement neutre dans tout le domaine $-a < x < a$ qu'il occupe et où sa densité électronique n est uniforme et constante.

Le domaine du plasma est délimité par deux lames planes identiques (épaisseur b) qui modélisent le bobinage inducteur haute fréquence. La lame de droite est parcourue par un vecteur densité de courant électrique uniforme $J(t)\vec{e}_y$ et celle de gauche par le vecteur opposé $-J(t)\vec{e}_y$ (FIGURE 2). On néglige les effets de bords selon les directions y et z .

On admet dans toute la suite que les fréquences de travail sont suffisamment faibles pour se placer dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires magnétique. Cette hypothèse permet d'écrire les équations de Maxwell sous la forme approchée suivante :

$$\operatorname{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \qquad \operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \qquad \operatorname{div}\vec{B} = 0 \qquad \operatorname{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{j}$$

Q.1 Donner, sans démonstration, l'expression sous forme intégrale des quatre équations de Maxwell écrites ci-dessus dans une formulation locale.

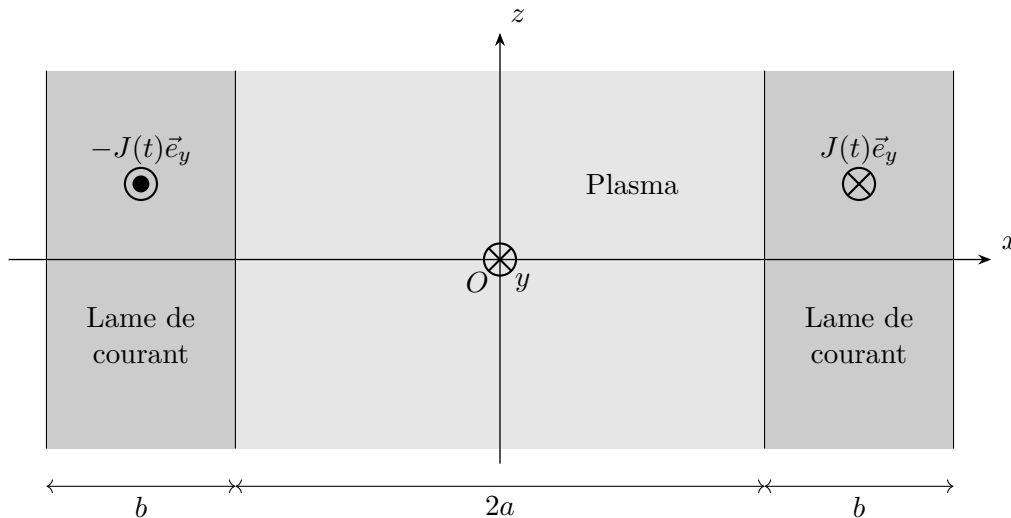


FIGURE 2

I – Champ magnétique produit par les lames

- Q.2** Déterminer, en explicitant soigneusement l'argumentation, le champ magnétique produit dans tout l'espace uniquement par la lame de gauche (on ne tiendra donc pas compte de l'autre lame et du plasma).
- Q.3** En déduire le champ magnétique produit dans tout l'espace par l'ensemble des deux lames, sans tenir compte du plasma. Représenter en fonction de x , pour une valeur donnée de $J(t)$ non nulle, le profil de ce champ magnétique.

II – Propriétés dans le plasma

- Q.4** Expliquer qualitativement pourquoi il peut exister dans le plasma un champ électrique dû aux courants dans les lames. Montrer qu'il s'écrit sous la forme $\vec{E}(x, t) = E(x, t)\vec{e}_y$ et justifier que $E(x, t)$ est une fonction impaire de la variable x . On ne tiendra pas compte de tout champ électrique uniforme.
- Q.5** Le champ magnétique qui règne dans le plasma ne correspond pas à celui produit par les lames calculé précédemment. Expliquer qualitativement pourquoi. Montrer qu'il s'écrit sous la forme $\vec{B}(x, t) = B(x, t)\vec{e}_z$ et justifier que $B(x, t)$ est une fonction paire de la variable x .
- Q.6** Le vecteur densité de courant électrique dans le plasma s'écrit $\vec{j}(x, t) = j(x, t)\vec{e}_y$. Expliciter, d'une part, l'équation aux dérivées partielles reliant $E(x, t)$ et $B(x, t)$ et, d'autre part, celle reliant $B(x, t)$ et $j(x, t)$.

À ce stade, il manque une loi de réponse du plasma (c'est-à-dire une relation liant $\vec{j}(x, t)$ et $\vec{E}(x, t)$) afin d'accéder aux profils des divers champs en son sein. On souhaite répondre à ce manque en utilisant tour à tour deux modèles très différents. Il s'agit de voir lequel des deux est le plus acceptable pour comprendre ce qu'il se passe dans une torche à plasma dans notre approche simplifiée.

III – Modèle non collisionnel

Dans ce premier modèle, on néglige les collisions dans le plasma ainsi que la force magnétique. Les électrons, de densité volumique n uniforme et constante, de masse m et de charge $-e$, sont non relativistes et la seule force qui agit sur eux est d'origine électrique.

- Q.7** Établir la relation différentielle reliant le vecteur densité de courant électrique $\vec{j}(x, t)$ et le champ électrique $\vec{E}(x, t)$.

- Q.8** Montrer que $E(x, t)$ est solution de $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} E$ où λ est une grandeur à déterminer en fonction des données. Vérifier que l'expression de λ lui confère une dimension cohérente avec celle attendue au regard de l'équation différentielle précédente.
- Q.9** Obtenir la forme générale de $E(x, t)$. En déduire que $B(x, t) = \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(a/\lambda)} B_0(t)$ en posant $B_0(t) = B(a, t)$. On ne tiendra pas compte de tout champ magnétique statique.
- Q.10** Déterminer $E(x, t)$ et $j(x, t)$ en fonction de $x, a, \mu_0, \lambda, B_0(t)$ et $\frac{dB_0(t)}{dt}$.
- Q.11** Rappeler l'expression de la puissance volumique cédée par le champ électromagnétique aux électrons et l'exprimer en fonction des données du problème. Que vaut-elle en moyenne sachant que l'excitation par le bobinage d'induction haute fréquence est périodique? Pourquoi ce modèle n'est-il pas acceptable pour décrire l'entretien du plasma de la torche du spectromètre ICP-AES?

IV – Modèle collisionnel

Dans ce second modèle, on considère que la densité du plasma est telle qu'il n'est plus possible de négliger les collisions en son sein. On admet qu'il se comporte alors comme un milieu ohmique, c'est-à-dire que $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ où σ est la conductivité électrique du plasma est une grandeur réelle, supposée uniforme et constante.

- Q.12** Établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $B(x, t)$.

On se place en régime sinusoïdal forcé de pulsation ω . Le champ magnétique dans le plasma est associé au champ complexe $\vec{B}(x, t) = \underline{f}(x) e^{i\omega t} \vec{e}_z$. Le champ électrique est associé au champ complexe $\vec{E} = \underline{g}(x) e^{i\omega t} \vec{e}_y$. Les fonctions \underline{f} et \underline{g} sont a priori à valeurs complexes. On pose la constante réelle $f_0 = \underline{f}(a) = \underline{f}(-a)$.

- Q.13** On note $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}$. Quelle est la dimension de δ ? Justifier.
- Q.14** Déterminer le champ magnétique complexe $\vec{B}(x, t)$ en fonction de x, t, a, ω, δ et f_0 en faisant intervenir la fonction cosinus hyperbolique à variable complexe.

Une fois le champ magnétique déterminé, il est possible d'en déduire l'expression du champ électrique complexe $\vec{E}(x, t)$ dans le plasma, puis la puissance volumique moyenne cédée au plasma.

On choisit les valeurs numériques suivantes proches des conditions de la torche à plasma d'un spectromètre ICP-AES : $a = 1,0 \text{ cm}$ et $\sigma = 1 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Le profil en fonction de x de la puissance volumique moyenne $\langle P_{\text{vol}} \rangle$, que l'on peut calculer à partir de l'expression du champ électrique dans le plasma, a été représenté sur la FIGURE 3 pour diverses pulsations ω , donc divers rapports a/δ .

- Q.15** Commenter l'évolution observée du profil de $\langle P_{\text{vol}} \rangle$ avec la pulsation en liaison avec les phénomènes physiques sous-jacents. En quoi ce modèle collisionnel est-il davantage acceptable que le modèle non collisionnel pour décrire la torche à plasma? On pourra discuter la photographie de la vue axiale fournie sur la FIGURE 1 sachant que le rayon externe de l'anneau lumineux est de l'ordre du centimètre et que la fréquence d'alimentation du bobinage d'induction haute fréquence de la torche est de l'ordre de 10 MHz.

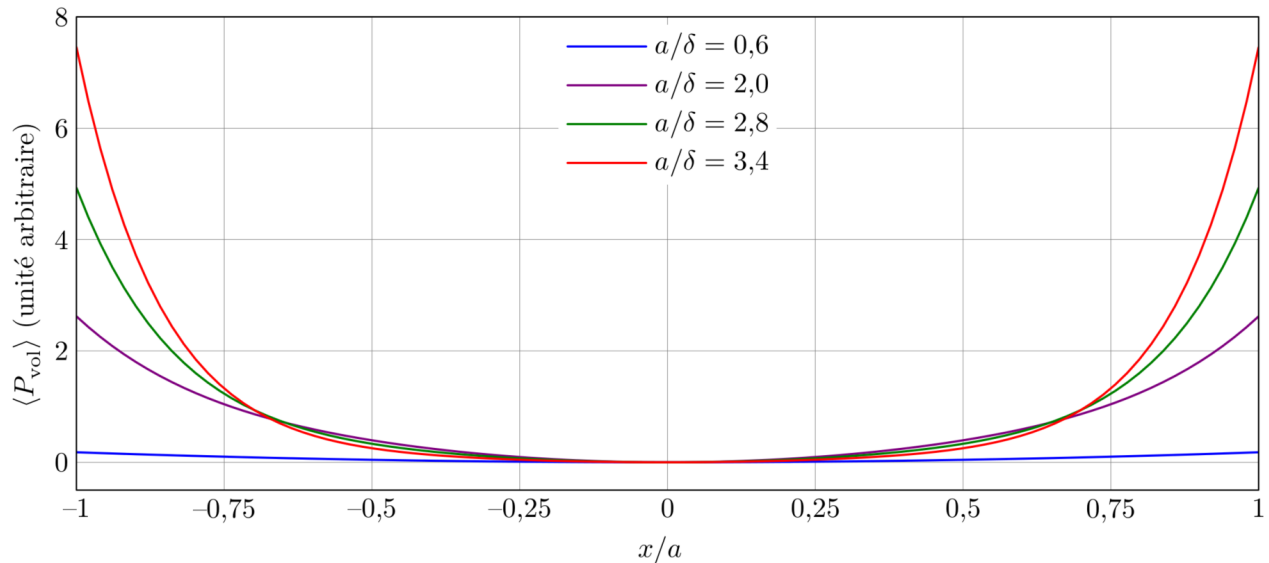


FIGURE 3

Exercice 2 : Nickelage d'une pièce de fer

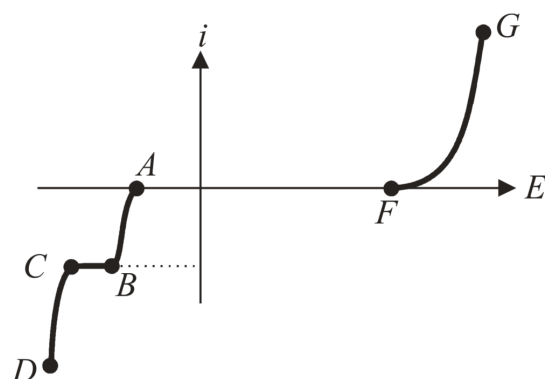
On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de force électromotrice (f.e.m) e .

- Q.1** Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- Q.2** Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m e . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- Q.3** D'un point de vue purement thermodynamique, quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?

En pratique, pour un courant de $1,8 \text{ A}$, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à $0,6 \text{ V}$ et $-0,1 \text{ V}$ en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15 \text{ V}$.

- Q.4** À quoi peut correspondre la surtension U_r ?
- Q.5** Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- Q.6** En considérant le rendement faradique égal à 100% , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de $1,8 \text{ A}$?
- Q.7** En réalité, la masse déposée est de $1,75 \text{ g}$. Quelle est la raison de la différence observée ?

La figure suivante donne l'allure des courbes courant-potentiel obtenues expérimentalement.



Q.8 Associer à chacune des parties AB , CD et FG une demi-équation rédox.

Q.9 Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ? (justifier la réponse)

Exercice 3 : Pile à hydrazine

L'hydrazine est le premier propergol à avoir été utilisé pour la propulsion aéronautique, en particulier dans les avions fusées Messerschmitt Me 163. La formule de l'hydrazine est N_2H_4 . Certaines données utiles sont rassemblées en fin d'énoncé.

I – L'hydrazine

Le tableau suivant compare quelques données physico-chimiques de l'hydrazine à celles de l'eau, de l'éthanol et de l'éthane.

	Hydrazine	Eau	Éthanol (C_2H_5OH)	Éthane (C_2H_6)
Température fusion	$2\text{ }^\circ\text{C}$	$0\text{ }^\circ\text{C}$	$-117\text{ }^\circ\text{C}$	$-183\text{ }^\circ\text{C}$
Température ébullition	$114\text{ }^\circ\text{C}$	$100\text{ }^\circ\text{C}$	$-79\text{ }^\circ\text{C}$	$-89\text{ }^\circ\text{C}$
Moment dipolaire (D)	1,75	1,85	1,66	

Q.1 Donner la structure de Lewis de la molécule d'hydrazine. Donner un ordre de grandeur pour les angles HNH. Compte tenu des données, quelle structure tridimensionnelle peut-on proposer pour l'hydrazine ?

Q.2 Comment expliquer la valeur élevée des températures de fusion et d'ébullition de l'hydrazine ? D'après vous, l'hydrazine est-elle très miscible ou peu miscible avec l'eau ? Justifier.

Q.3 Comme l'eau, l'hydrazine est un amphotère. Écrire l'équation bilan de l'autoprotolyse de l'hydrazine. La constante de cet équilibre à 298 K est $K_1 = 10^{-25}$. Faire une comparaison avec l'eau.

II – Pile à hydrazine

L'hydrazine a été remise au goût du jour par le constructeur automobile Daihatsu. Elle remplace l'hydrogène dans les piles à combustibles, sources d'énergie pour les moteurs. Une pile à combustible est constituée de (voir FIGURE 4) :

- deux électrodes métalliques poreuses permettant le passage du combustible et du dioxygène ;
- un électrolyte contenant des ions H^+ pour la pile à hydrogène et OH^- pour la pile à hydrazine.

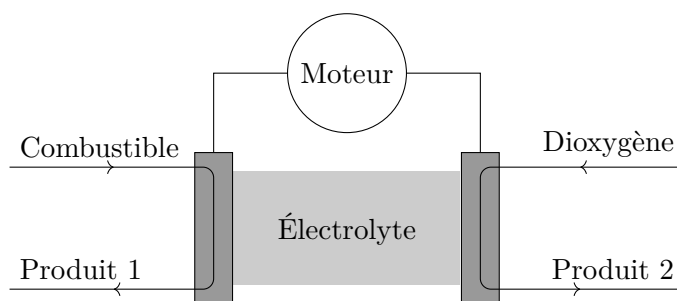


FIGURE 4

Pour la pile à hydrogène, le combustible est du dihydrogène sous forme gazeuse, la réaction se fait en milieu très acide. Pour la pile à hydrazine, le combustible est une solution aqueuse à 5% en hydrazine, la réaction se fait en milieu basique.

II.A Principe de fonctionnement

On donne les potentiels standard :

Couple	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4$
E° (V)	0,00	1,23	-0,33

Q.4 Pour chacune des piles, écrire, pour les différents couples susceptibles d'intervenir, les demi-équations rédox.

Q.5 Pour chacune des piles, reproduire succinctement la FIGURE 4 en indiquant :

- le nom des électrodes ;
- le nom des produits 1 et 2 ;
- le sens de circulation des électrons ;
- le sens de circulation du courant ;
- le sens de déplacement des ions dans l'électrolyte ;
- les pôles de la pile.

Q.6 Pour chaque pile, écrire l'équation bilan de la réaction et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Commenter les résultats obtenus.

Q.7 Écrire l'équation de combustion de l'éthane par le dioxygène. Quel est un avantage de la pile à combustible par rapport à un moteur thermique utilisant la combustion de l'éthane ?

II.B Choix des électrodes

Q.8 Dans la pile à hydrogène, les électrodes sont en platine. Dans la pile à hydrazine, l'électrode en contact avec l'hydrazine est en nickel, celle en contact avec le dioxygène est en cobalt. Quelle doit être la principale propriété des électrodes utilisées dans les piles à combustible ?

Q.9 Les diagrammes potentiel-pH simplifiés du cobalt, du nickel et du platine sont donnés FIGURE 5 (les diagrammes potentiel-pH du cobalt et du nickel peuvent être considérés comme identiques).

- Qu'appelle-t-on domaines d'immunité, de corrosion et de passivité ?
- À quoi correspondent les trois domaines *A*, *B* et *C* délimités par les deux droites en pointillés relatives aux couples rédox de l'eau ?

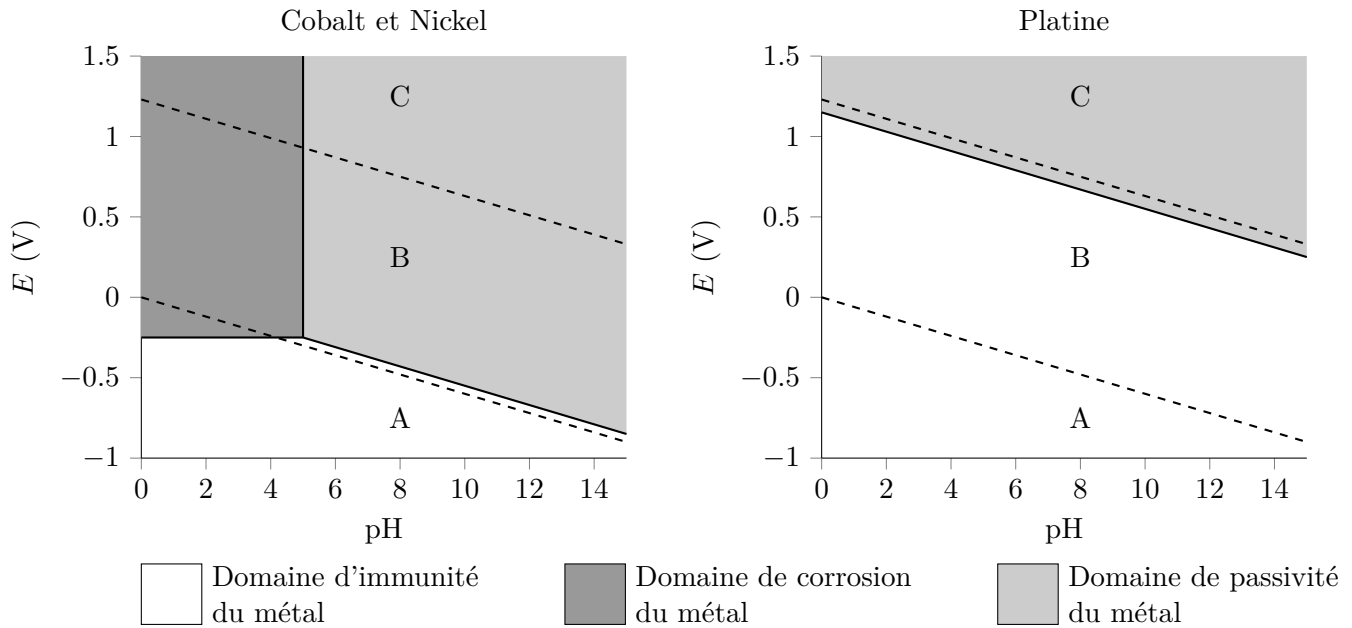


FIGURE 5 – Diagrammes potentiel-pH du cobalt, du nickel et du platine

Q.10 Compte tenu des conditions opératoires pour chacune des piles et en exploitant les diagrammes potentiel-pH de la FIGURE 5, justifier le choix des électrodes. Est-il possible d'utiliser une électrode en cobalt ou nickel pour la pile à hydrogène ? Quelles peuvent être les raisons qui ont conduit au choix des électrodes en nickel et en cobalt pour la pile à hydrazine ?

II.C Rendement de la pile à combustible

On se place à $T = 298 \text{ K}$. On donne :

Composant	$\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	51	–	–10	–286
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	121	205	63	70

Q.11 Une valeur d'enthalpie de formation n'est pas précisée dans le tableau précédent. Pourquoi ?

Q.12 Pour un accroissement élémentaire $d\xi$ de l'avancement de la réaction, on note respectivement δQ et δW_e le transfert thermique et le travail électrique (travail utile) reçus par la pile. Le rendement thermodynamique de la pile est défini par $\rho = \frac{\delta W_e}{\delta Q + \delta W_e}$. Justifier cette expression.

Q.13 Pour simplifier les calculs, on fait l'hypothèse d'un fonctionnement réversible, isotherme et isobare.

- Pour un accroissement élémentaire $d\xi$ de l'avancement de la réaction, donner, dans ces conditions, les expressions de δQ et δW_e en fonction de dH et dG , respectivement les variations de l'enthalpie et de l'enthalpie libre de la pile.
- Relier dH et dG à $d\xi$.
- En déduire alors l'expression du rendement en fonction des grandeurs standard de réaction. Faire l'application numérique.

Q.14 On souhaite comparer ce résultat à celui obtenu pour un moteur thermique fonctionnant selon un cycle de Carnot. Proposer des valeurs pour les températures des sources froide et chaude en contact avec le moteur. Après l'avoir défini, évaluer le rendement thermodynamique de ce moteur thermique. Commenter.

Données

Constantes physiques

Permittivité diélectrique du vide :	$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide :	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide :	$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse de l'électron :	$m_e = 0,91 \times 10^{-30} \text{ kg}$
Constante de Nernst à 298 K :	$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$
Produit ionique de l'eau :	$K_e = 10^{-14}$
Masse molaire du Nickel	$M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standards

Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

Couple H^+/H_2 : $E^\circ = 0,0 \text{ V}$

Couple Ni^{2+}/Ni : $E^\circ = -0,23 \text{ V}$

Extrait du tableau périodique des éléments

Numéro atomique	1	6	7	8	11
Symbole	H	C	N	O	Na
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,01	12,0	14,0	16,0	23,0

••• FIN •••