

DS 6 (4 heures) version CCP

Électrochimie, Électromagnétisme

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Les résultats doivent être **encadrés**. La calculatrice est autorisée. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

Exercice 1 : Nickelage d'une pièce de fer (CCP PSI 2015)

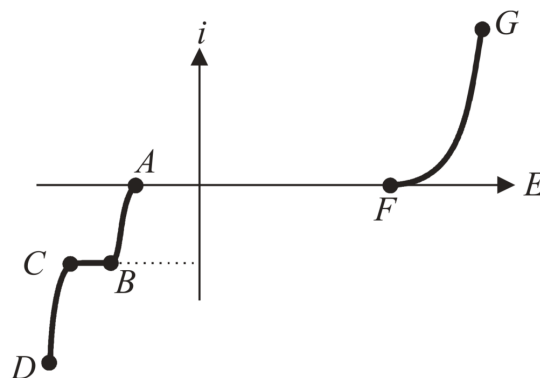
On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $pH = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, 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 2 : Quelques aspects de la corrosion et protection (CCP PSI 2016)

1) Structure cristallographique et masse volumique du fer

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de 910°C , dans une structure cubique centrée. On rappelle que le paramètre de maille, noté a , correspond à la longueur d'une arête de la maille.

Q.1 Combien y-a-t-il d'atomes par maille? Déterminer la relation entre a et le rayon atomique du fer R_{Fe} .

Q.2 Soit M_{Fe} la masse molaire du fer, $\mathcal{N}_A$ la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Déterminer la relation entre M_{Fe} , $\mathcal{N}_A$, ρ_{Fe} et R_{Fe} . L'application numérique donne $\rho_{Fe} = 7,9 \cdot 10^n \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de cette masse volumique en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

2) Vitesse de corrosion

On considère une plaque métallique soumise à un phénomène de corrosion uniforme. On suppose qu'à la date $t = 0$, la plaque ne présente aucune trace de corrosion. À cause de la circulation d'un courant de corrosion I_{cor} , supposé permanent, de densité de courant j , le métal X qui constitue la plaque s'oxyde en l'ion X^{2+} suivant la demi-réaction rédox : $X = X^{2+} + 2e^-$.

On note S la surface de cette plaque métallique, ρ_X la masse volumique du métal X, M_X sa masse molaire et $e(t)$ l'épaisseur de la portion de la plaque qui est corrodée à la date t (par hypothèse, $e(t = 0) = 0$).

Q.3 Relier, par l'intermédiaire de la masse volumique, la masse $m(t)$ de métal corrodé à la date t , à S et à $e(t)$. Déterminer également la masse de métal corrodé à la date t , en fonction de I_{cor} , M_X , $\mathcal{F}$ (la constante de Faraday) et t .

Q.4 En déduire l'expression de la vitesse de diminution de l'épaisseur de la plaque $v_{cor} = \frac{e(t)}{t}$ en fonction de j , M_X , $\mathcal{F}$ et ρ_X .

Q.5 Application numérique : évaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité $K = \frac{v_{cor}}{j}$ dans le cas du cuivre lorsque v_{cor} et j sont exprimées respectivement en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ et en $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Le tableau suivant recense les valeurs de K pour d'autres métaux :

Métal	Fe	Ni	Zn
$K \left(\frac{\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}} \right)$	1,16	1,08	1,5

Les métallurgistes s'accordent sur le fait que K est de l'ordre de $1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ pour une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, quel que soit le métal. Dans la plupart des applications, on tolère une vitesse de corrosion de l'ordre de $1 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$.

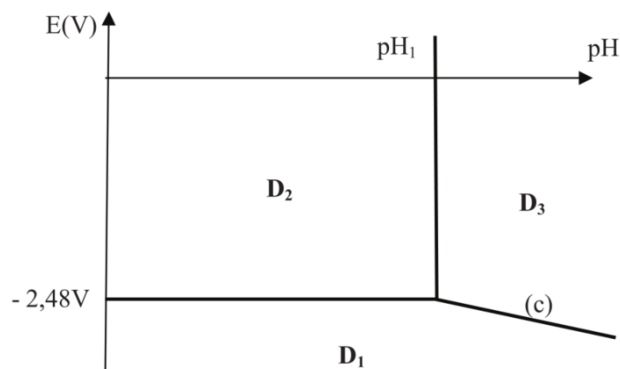
Q.6 Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ et conclure.

3) Protection des canalisations en fonte par anode sacrificielle

Q.7 On considère une solution de chlorure de magnésium (Mg^{2+} , 2Cl^-) de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle on verse progressivement de la soude concentrée sans variation notable du volume global. Déterminer à partir de quelle valeur du pH , noté pH_1 , le précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apparaît.

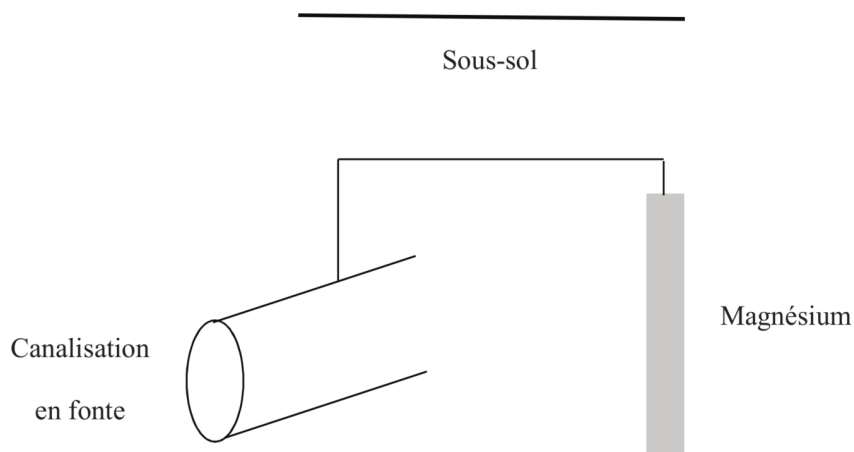
On donne l'allure du diagramme E-pH du magnésium pour une concentration de travail en espèces dissoutes $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour ce diagramme, les espèces considérées sont $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Mg}_{(s)}$ et Mg^{2+} .

Q.8 Préciser les nombres d'oxydation de l'élément magnésium Mg dans chacune des espèces considérées et attribuer à chacun des domaines (D_1 , D_2 , D_3) une espèce chimique.



Q.9 Définir en quelques mots les termes de corrosion, passivation et immunité. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes.

Les canalisations en fonte (alliage à base de fer) sont généralement enterrées dans le sol. Pour les protéger de la corrosion, on les relie, à l'aide d'un fil conducteur, à une électrode de magnésium, elle-aussi enterrée (figure ci-dessous). Cet ensemble constitue une pile.



Q.10 Reproduire le schéma de l'installation sur votre copie en précisant où sont l'anode et la cathode. Indiquer également le sens du courant de corrosion et le sens de déplacement des électrons. Expliquer comment le circuit électrique est fermé.

Q.11 Quel espèce se réduit à la cathode ? Ecrire la réaction électrochimique globale pour un pH voisin de 7.

4) Analyse de divers phénomènes physico-chimiques

Il est demandé de répondre aux questions suivantes par une argumentation claire, précise et concise n'excédant pas 30 mots. Vous soulignerez les mots clés ou les critères analytiques correspondants aux idées principales.

- Q.12** Pourquoi n'avons-nous que très peu de vestiges anciens façonnés en acier par comparaison avec ceux en argent ou en or ?
- Q.13** Comment expliquez-vous qu'une plaque de fer enterrée ou laissée à l'air libre soit plus sensible à la corrosion que son homologue en zinc ou en aluminium ?
- Q.14** Pourquoi le phénomène de corrosion est-il plus sévère en milieu marin ?
- Q.15** Compte-tenu de la grande résistivité des sols, pourquoi est-il préférable d'utiliser, pour les canalisations enterrées, une anode sacrificielle en magnésium plutôt qu'en zinc ?
- Q.16** Le courant de corrosion I_{cor} (qui s'exprime en Ampère) est généralement fixé par l'environnement extérieur et les agents oxydants. Comment expliquez-vous que le phénomène de piqûre aboutisse plus rapidement à la perforation des objets métalliques que le phénomène de corrosion uniforme ?

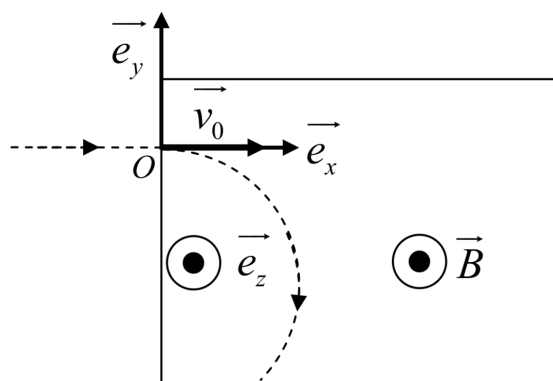
Exercice 3 : Rayonnement (CCP PC 2014)

On suppose dans ce problème que la vitesse des particules chargées est très inférieure à la vitesse de la lumière dans le vide, ce qui revient à négliger toute correction relativiste. Les effets de la gravitation sont également négligés.

La partie 3) est complètement indépendante des deux premières.

1) Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique uniforme

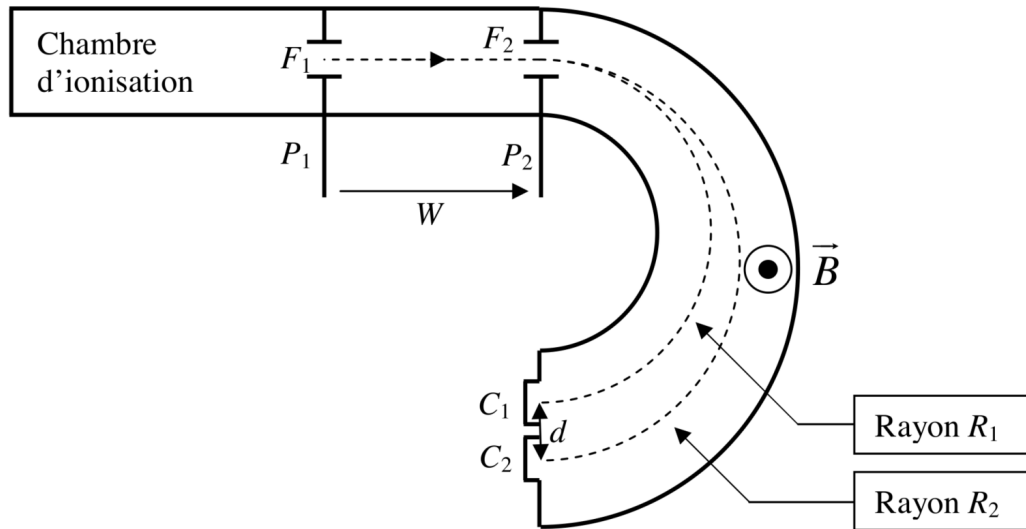
On considère un référentiel $\mathcal{R}$ galiléen muni d'un repère cartésien $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. Une particule chargée de charge positive q et de masse m pénètre avec un vecteur vitesse $\vec{v}_0 = v_0 \vec{e}_x$ au point O de coordonnées $(0, 0)$ dans une région de l'espace où règne un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B \vec{e}_z$ perpendiculaire à $\vec{v}_0$ (voir figure ci-dessous).



- Q.1** Montrer que cette particule décrit une trajectoire plane dans le plan (xOy) .
- Q.2** On suppose que la trajectoire est circulaire. Montrer que le mouvement est uniforme et que le rayon de courbure de la trajectoire s'écrit $R = \frac{m v_0}{q B}$.

Pour séparer les deux isotopes naturels de l'Uranium, l'uranium 238 et l'uranium 235, il est envisageable d'utiliser un spectrographe de masse. Cet appareil comporte trois parties représentées sur la figure ci-dessous dans lequel

règne un vide poussé. Les atomes d'uranium sont ionisés en ions U^+ de charge électrique $q = +e$ dans une chambre d'ionisation d'où ils sortent par la fente F_1 avec une vitesse négligeable. Ces ions sont accélérés par un champ électrostatique uniforme imposé par une tension $W = V_2 - V_1$ entre deux plaques P_1 et P_2 . Enfin, les ions pénètrent dans une chambre de déviation où règne un champ magnétique uniforme $\vec{B}$ (avec $B = 0,1 \text{ T}$) perpendiculaire au plan de la figure. Ils décrivent alors deux trajectoires circulaires de rayons R_1 et R_2 et parviennent dans deux collecteurs C_1 et C_2 .

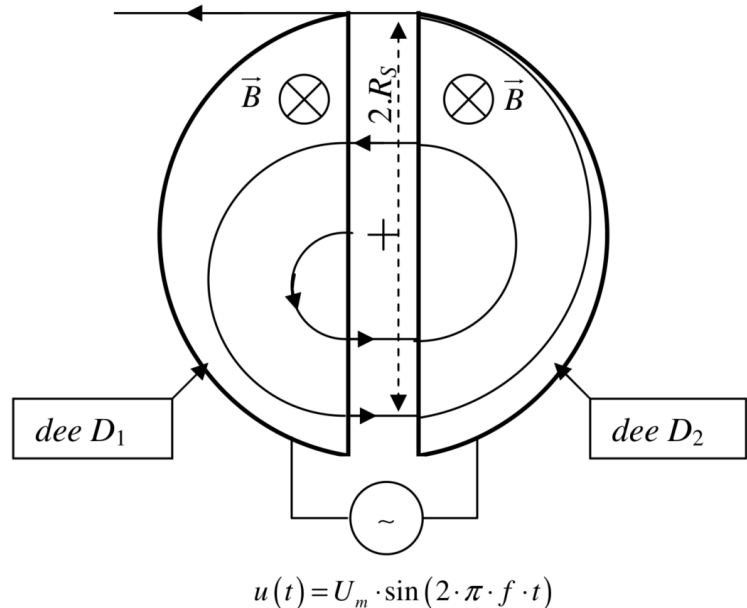


Q.3 Exprimer la vitesse d'un ion à la sortie de l'accélérateur (fente F_2) en fonction de sa masse m , de sa charge q et de la différence de potentiel W appliquée entre F_1 et F_2 .

Q.4 Calculer la tension W pour que la distance entre les collecteurs soit égale à $d = 2 \text{ cm}$. Les masses de l'uranium 238 et 235 sont respectivement $m_{U8} = 238 \text{ u.m.a}$ et $m_{U5} = 235 \text{ u.m.a}$. On rappelle qu'une unité de masse atomique (u.m.a) équivaut à $1 \text{ u.m.a} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

2) Le cyclotron

Un cyclotron est formé de deux demi-cylindres conducteurs creux D_1 et D_2 dénommés *dees* et séparés par un intervalle étroit. Un champ magnétique uniforme $\vec{B}$ ($B = 1,0 \text{ T}$) règne à l'intérieur des *dees*, sa direction est parallèle à l'axe de ces demi-cylindres. Un champ électrostatique variable $\vec{E}$ peut être établi dans l'intervalle étroit qui sépare les *dees* en appliquant entre eux une tension alternative sinusoïdale $u(t)$ qui atteint sa valeur maximale $U_m = 10^5 \text{ V}$ lorsque le proton traverse cet espace. Les protons, de masse $m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et de charge électrique $q_p = e$, sont injectés au centre du cyclotron avec une énergie cinétique négligeable. Dans chaque *dee*, ils décrivent des trajectoires demi-circulaires de rayon progressivement croissant. Le rayon de la trajectoire des protons à la sortie du cyclotron est $R_s = 50 \text{ cm}$.



- Q.5** Donner l'expression littérale de la durée $T_{1/2}$ mise par un proton pour effectuer un demi-tour en fonction de m_p , e et B . Qu'en déduisez-vous ?
- Q.6** Justifier le choix d'une tension $u(t)$ alternative sinusoïdale.
- Q.7** Déterminer l'expression, puis la valeur de la fréquence f de la tension alternative $u(t) = U_m \sin(2\pi ft)$ pour que les protons subissent une accélération maximale à chaque traversée de l'espace entre les *dees* (on négligera le temps de parcours d'un *dee* à l'autre).
- Q.8** Déterminer l'expression, puis la valeur de l'énergie cinétique E_{cs} des protons à la sortie du cyclotron.
- Q.9** Déterminer l'expression du nombre N de tours effectués par les protons dans le cyclotron jusqu'à leur sortie en fonction de e , R_s , B , m_p , U_m . Faire l'application numérique.

Toute particule non relativiste chargée de charge q et d'accélération a rayonne une puissance P_r donnée par la formule de Larmor :

$$P_r = \frac{\mu_0 q^2}{6\pi c} a^2$$

- Q.10** Montrer qu'une particule chargée de charge q , de vitesse v , qui décrit une trajectoire circulaire de rayon R , rayonne une puissance P_r de la forme $P_r = \alpha v^4$. Exprimer le coefficient α en fonction de q , c , μ_0 et R .
- Q.11** Calculer l'énergie rayonnée par le proton dans le cyclotron lors de sa dernière trajectoire demie-circulaire de rayon $R_s = 50$ cm. Quel commentaire peut-on faire ?

3) Modèle microscopique de l'électron élastiquement lié

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre un atome, elle interagit avec les électrons de cet atome. Il apparaît ainsi un moment dipolaire oscillant, source d'émission d'un rayonnement de même fréquence que l'onde incidente excitatrice. Nous allons considérer ici que le milieu est suffisamment dilué (atomes peu nombreux par unité de volume) pour que le champ électrique créé par les atomes excités dans le milieu soit négligeable devant le champ électrique incident.

On envoie dans le milieu une onde électromagnétique monochromatique, plane, progressive, polarisée rectilignement selon l'axe (Oz) , de champ $\{\vec{E}_i(M, t); \vec{B}_i(M, t)\}$.

- Q.12** Donner l'expression littérale de la force de Lorentz $\vec{F}$ à laquelle est soumis un électron situé en M et possédant un vecteur vitesse $\vec{v}$.

L'atome est modélisé de la manière suivante. Le centre d'inertie est placé en O et un électron de masse m_e , de charge électrique $q_e = -e$, situé au point M , est soumis à :

- la force de Lorentz $\vec{F}$ précédemment calculée,
- une force de rappel élastique $-m_e \omega_0^2 \overrightarrow{OM}$
- une force de frottement $-m_e \Gamma \frac{d\overrightarrow{OM}}{dt}$

avec ω_0 et Γ des constantes, caractéristiques de l'atome.

- Q.13** Pour un milieu dilué, on aura $B_i \approx \frac{E_i}{c}$. En considérant l'électron non relativiste, simplifier l'expression de la force de Lorentz à laquelle il est soumis.
- Q.14** Montrer qu'au niveau atomique (dimension de l'ordre du dixième de nanomètre), il est légitime de négliger les variations spatiales du champ électromagnétique associé à de la lumière visible.

Q.15 Rechercher l'expression complexe du mouvement forcé de l'électron $\overrightarrow{OM} = \vec{r} = \vec{r}_0 e^{j\omega t}$ en considérant que $\vec{E}_i(O, t) = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$.

Q.16 En considérant que l'onde incidente est polarisée rectilignement selon l'axe (Oz) de vecteur $\vec{e}_z$:

$$\vec{E}_i(O, t) = E_0 e^{j\omega t} \vec{e}_z$$

donner l'expression littérale de l'amplitude p_0 du moment dipolaire $\vec{p}$ acquis par l'atome.

Q.17 En déduire, en utilisant la formule de Larmor sous la forme $P_r(\omega) = \frac{\mu_0 \omega^4 p_0^2}{12\pi c}$, l'expression de la puissance moyenne $P_r(\omega)$ alors rayonnée.

Q.18 Représenter l'allure de cette puissance moyenne rayonnée en fonction de ω . Préciser en particulier l'expression de la pulsation ω_r pour laquelle elle est maximale (considérer que $\Gamma < \sqrt{2}\omega_0$). Simplifier l'expression de ω_r lorsque $\Gamma \ll \omega_0$, que représente physiquement ce cas ?

Q.19 Justifier qu'à basse fréquence ($\omega \ll \omega_0$), cette puissance moyenne rayonnée peut se mettre sous la forme : $P_r(\lambda) = A \frac{1}{\lambda^4}$. Préciser l'expression de la constante A . Expliquer alors la couleur bleue du ciel.

• • • FIN • • •

Données numériques

Constantes physiques universelles

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\varepsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = e \cdot \mathcal{N}_A = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données physico-chimiques

Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium	$pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}) = 10,7$
On suppose que $\frac{RT}{\mathcal{F}} \log(10) \simeq 0,06$ à 25°C .	

Potentiels standards de quelques couples :

Couple	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(s)}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$
E^0 (en V)	0,0	1,23	-2,36	-1,68	-0,76	-0,44	-0,23	0,34

Grandeurs associées à quelques corps :

Espèce	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Masse volumique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Hydrogène	1	0,089
Azote	14	1,24
Oxygène	16	1,42
Eau liquide	18	1000
Magnésium	24,3	1750
Aluminium	27	2700
Nickel	58,7	8900
Cuivre	63,5	8900