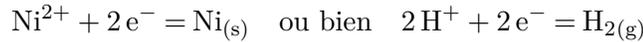


## Correction du DS6

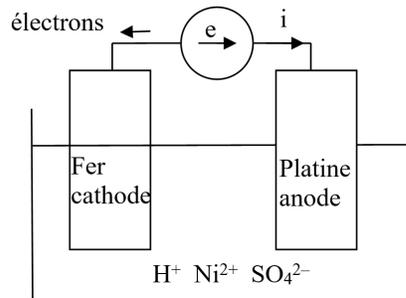
### Exercice 1 : Nickelage d'une pièce de fer (CCP PSI 2015)

- Q.1** La seule réaction possible à l'anode est l'oxydation de l'eau suivant :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ .  
La cathode est le siège d'une réduction, les deux possibles sont celle du nickel ou celle de l'eau :



Les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  sont spectateurs ici.

- Q.2** Le schéma demandé est le suivant :



- Q.3** Le potentiel d'équilibre du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  à l'anode vaut  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06pH = 0,93\text{ V}$ . Le potentiel du couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  à la cathode est le potentiel standard de ce couple soit  $-0,23\text{ V}$  et le potentiel du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  à la cathode vaut  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06pH = -0,30\text{ V}$ . La plus petite différence entre potentiel d'anode et de cathode correspond aux couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ . On prévoit donc thermodynamiquement l'apparition de dioxygène à l'anode et un dépôt de nickel à la cathode à partir d'une fem appliquée :  $U_{min} = 0,93 - (-0,23) = 1,16\text{ V}$ .
- Q.4** La tension  $U_r$  correspond à une chute de potentiel ohmique due à la résistance de l'électrolyte, des fils, des électrodes, etc.
- Q.5** La tension délivrée par la générateur vaut dans ce cas :  $U_g = U_{min} + \eta_a - \eta_c + U_r = 2,01\text{ V}$ .
- Q.6** On sait que la vitesse de réaction est liée à l'intensité d'après  $I = n\mathcal{F}v = n\mathcal{F}\frac{n_{Ni}}{\Delta t}$  avec ici  $n = 2$  pour un coefficient stœchiométrique relatif au nickel solide de 1. On en déduit que :

$$m_{Ni} = n_{Ni} \cdot M_{Ni} = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} M_{Ni} \simeq 1,97\text{ g}$$

- Q.7** Tous les électrons ne sont pas utilisés pour produire du nickel. En effet, certains sont utilisés pour produire du dihydrogène par l'autre réduction possible à la cathode, concurrente de celle qui nous intéresse : le rendement faradique n'est pas optimal.
- Q.8** AB :  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(\text{s})}$  (BC étant le paier de diffusion correspondant)  
CD :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$   
FG :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Q.9** Il vaut mieux baisse l'intensité du courant pour deux raisons : d'une part, d'un point de vue thermodynamique, cela réduit les pertes par effet Joule et d'autre part, d'un point de vue cinétique, cela permet de ne pas produire de dihydrogène. La conséquence est que la production de nickel est plus lente.

## Exercice 2 : Quelques aspects de la corrosion et protection (CCP PSI 2016)

- Q.1** La maille contient 8 atomes aux coins appartenant à 8 mailles chacun et 1 atome au centre appartenant en propre à la maille. On compte donc 2 atomes par maille. Les atomes se touchent le long de la grand diagonale, d'où  $a\sqrt{3} = 4R_{\text{Fe}}$ .
- Q.2** Par définition,  $\rho_{\text{Fe}} = \frac{m}{V} = \frac{2M_{\text{Fe}}}{N_A a^3}$ . L'application numérique donne  $n = 3$ .
- Q.3** On sait que  $m(t) = \rho_X S e(t)$ . De plus, la relation entre la vitesse de réaction et l'intensité du courant de corrosion s'écrit :  $I_{\text{cor}} = 2\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = \frac{2\mathcal{F}}{M_X} \frac{dm}{dt}$ . On déduit de cette dernière par intégration que  $m(t) = \frac{I_{\text{cor}} M_X}{2\mathcal{F}} t$ .
- Q.4** On déduit de ce qui précède et avec  $j = \frac{I_{\text{cor}}}{S}$  que  $v_{\text{cor}} = \frac{e(t)}{t} = \frac{j M_X}{2\rho_X \mathcal{F}}$ .
- Q.5** L'application numérique donne :  $K = \frac{v_{\text{cor}}}{j} = \frac{M_X}{2\rho_X \mathcal{F}} = 3,7 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$  ce qui donne dans l'unité recherchée :  $K = 3,7 \times 10^{-11} \times 3600 \times 24 \times 365,25 \times 1000 = 1,16 \frac{\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}}$ .
- Q.6** Dans ce cas, l'application donne :  $v_{\text{cor}} = 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$  ce qui est 10 fois plus grand que ce qui est tolérable.
- Q.7** L'équation de formation de ce solide s'écrit :  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  de constante d'équilibre  $\frac{1}{K_s}$ . Lorsque le premier grain de solide est formé, l'équilibre est atteint donc  $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ . À la limite de précipitation, la concentration en ion magnésium n'a pas changé et vaut  $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On en déduit que  $pK_s = -\log[\text{Mg}^{2+}] - 2\log[\text{HO}^-] = -\log[\text{Mg}^{2+}] - 2(pH - 14)$  et donc  $pH = 9,65$ .
- Q.8** On trouve que :  $\text{no}(\text{Mg}) = 0$ ;  $\text{no}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$ ;  $\text{no}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$ . Le nombre d'oxydation le plus faible est en bas :  $D_1 = \text{Mg}$ . On a vu dans la question précédente que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  apparaît à pH élevé, c'est donc la base du couple :  $D_3 = \text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $D_2 = \text{Mg}^{2+}$ .
- Q.9** **corrosion** : le métal est oxydé et se dissout sous forme ionique, zone  $D_2$   
**passivation** : le métal se recouvre d'oxyde ou d'hydroxyde solide, zone  $D_3$   
**immunité** : le métal est thermodynamiquement stable, zone  $D_1$ .
- Q.10** L'anode est l'électrode de magnésium qui subit une oxydation :  $\text{Mg}_{(\text{s})} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ . La cathode est la canalisation en fonte sur laquelle se déroule la réduction de l'oxygène :  $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$  (ou éventuellement de l'eau). Les électrons quittent l'anode pour se diriger vers la canalisation. Le courant est en sens inverse. Le circuit électrique se referme dans le sol par l'intermédiaire de la circulation des ions.
- Q.11** La réaction globale pour un pH voisin de 7 (absence de précipité) s'écrit :
- $$2\text{Mg}_{(\text{s})} + 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{ou encore} \quad 2\text{Mg}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{HO}^-$$
- Q.12** L'argent et l'or ont un potentiel redox plus élevé que celui de l'oxygène au contraire du fer. Il ne sont donc pas oxydés.

- Q.13** La rouille est un oxyde fragile et poreux qui ne permet pas une passivation correcte contrairement à l'alumine ou à l'oxyde de zinc.
- Q.14** Le milieu marin est meilleur conducteur à cause du sel, ce qui permet un courant de corrosion plus élevée donc une corrosion plus rapide.
- Q.15** Ce montage à électrode sacrificielle crée une pile, donc la force électromotrice disponible est donnée par  $U = e - rI$  avec  $r$  la résistance interne de la pile (ici, dominée par la résistance du sol). Pour que la canalisation soit effectivement protégée, il faut donc que  $e$  soit le plus grand possible, d'où l'utilisation de magnésium qui a un potentiel standard très négatif.
- Q.16** Avec  $I_{cor} = j_{cor}S$  fixé, la densité de courant, et donc la vitesse de corrosion  $v_{cor} = Kj_{cor}$ , est d'autant plus grande que la surface est faible. Une piqûre étant très localisée, la surface considérée est toute petite donc la corrosion se fait très vite.

### Exercice 3 : Rayonnement (CCP PC 2014)

- Q.1** La force que subit cette particule s'écrit :  $\vec{F} = m\vec{a} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ . En projection sur l'axe  $(Oz)$ , on obtient  $v_z = C^{te}$  avec  $v_z = 0$  initialement. La trajectoire est donc plane dans le plan  $(xOy)$ .
- Q.2** La force magnétique est en permanence orthogonale à la vitesse, donc cette force ne travaille pas. On en déduit que la vitesse est une constante. Dans le repère polaire attaché à la particule, dont l'origine est pris au centre de la trajectoire, on a :  $m\vec{a} = -m\frac{v_0^2}{R}\vec{e}_r = -qv_0B\vec{e}_r$  (la vitesse est de la forme  $\vec{v} = -v_0\vec{e}_\theta$  d'après le schéma). On en déduit bien  $R = \frac{mv_0}{qB}$ .
- Q.3** La force subie par une particule dans l'accélérateur vaut  $\vec{F} = q\vec{E}$ . Le travail élémentaire de cette force vaut donc  $\delta T = qEdx$  soit un travail entre les deux fentes  $T = qW$ . Le théorème de l'énergie cinétique appliqué à l'ion entre les fentes  $F_1$  et  $F_2$  donne :

$$\frac{1}{2}mv^2 - 0 = qW \implies v = \sqrt{\frac{2qW}{m}}$$

- Q.4** La différence entre les deux rayons doit être de  $d/2$ . D'après ce qui précède, on doit donc avoir :

$$|R_5 - R_8| = \left| \frac{m_5 v_5}{qB} - \frac{m_8 v_8}{qB} \right| = \frac{1}{qB} \left| \sqrt{2qm_5W} - \sqrt{2qm_8W} \right| = \frac{d}{2}$$

on trouve finalement :  $W = \frac{q(Bd)^2}{8(\sqrt{m_8} - \sqrt{m_5})^2} \simeq 5 \text{ kV}$ .

- Q.5** On sait que la vitesse  $v$  du proton est uniforme lorsqu'il se trouve dans un *dee*. D'après la **Q.2**, le rayon de la trajectoire est donné par  $R = \frac{m_p v}{eB}$ . Par conséquent, le temps mis par un proton pour parcourir le demi-tour de distance  $\pi R$  vaut :

$$T_{1/2} = \frac{\pi R}{v} = \frac{\pi m_p}{eB}$$

Ce temps ne dépend ni de la vitesse, ni du rayon de la trajectoire : il est le même pour toutes les phases à l'intérieur des *dees*.

**Q.6** Les charges arrivent successivement à droite et à gauche, donc pour garantir une accélération entre les *dees*, la tension doit être sinusoïdale.

**Q.7** Un tour complet correspond à une période, on doit donc avoir :  $\omega = \frac{\pi}{T_{1/2}} = \frac{eB}{m_p}$ . L'application numérique donne  $f \simeq 15,3$  MHz.

**Q.8** Le rayon de la trajectoire donne la vitesse d'après  $v_s = \frac{eBR_s}{m_p}$  et l'énergie cinétique vaut alors  $E_{cs} = \frac{1}{2}mv_s^2 = \frac{e^2B^2R_s^2}{2m_p} \simeq 1,9 \times 10^{-12} \text{ J} \simeq 12 \text{ MeV}$ .

**Q.9** À chaque demi-tour, on gagne une énergie  $eU_m$ , soit  $N = \frac{E_{cs}}{2eU_m} = \frac{eB^2R_s^2}{4m_pU_m} \simeq 60$  tours.

**Q.10** Dans le cas d'un mouvement circulaire, l'accélération vaut  $a = \frac{v^2}{R}$ . On en déduit que  $P_r = \frac{\mu_0q^2v^4}{6\pi cR^2}$ . On trouve bien la forme demandée avec  $\alpha = \frac{\mu_0q^2}{6\pi cR^2}$ .

**Q.11** Lors du dernier demi-tour, l'énergie rayonnée vaut :

$$E_r = P_r \cdot T_{1/2} = P_r \cdot \frac{\pi R_s}{v_s} = \alpha \pi R_s v_s^3 = \frac{\mu_0 e^2}{6c R_s} \left( \frac{2E_{cs}}{m_e} \right)^{3/2} \simeq 3,9 \times 10^{-30} \text{ J} \simeq 2,4 \times 10^{-11} \text{ eV}$$

C'est une perte négligeable devant l'énergie cinétique de la particule.

**Q.12** La force de Lorentz que subit un électron s'écrit :  $\vec{F} = -e(\vec{E}_i + \vec{v} \wedge \vec{B}_i)$ .

**Q.13** Le rapport des ordres de grandeur de la force magnétique sur la force électrique vaut  $\frac{\|\vec{v} \wedge \vec{B}_i\|}{\|\vec{E}_i\|} \approx \frac{v}{c} \ll 1$ .

La force électromagnétique s'assimile donc à la force électrique :  $\vec{F} = -e\vec{E}_i$ .

**Q.14** Dans le domaine visible, la longueur d'onde minimale est  $\lambda \simeq 400 \text{ nm}$  et la taille d'un atome est de l'ordre de l'angström, soit  $10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} \ll \lambda_m$ . Par conséquent, on peut dire qu'à l'échelle de l'atome, le champ est constant. Pour cette raison, on peut choisir de considérer le champ à l'origine.

**Q.15** Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron donne :  $m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e\vec{E}_i - m_e \omega_0^2 \vec{r} - m_e \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$ , soit en notation complexe :

$$-m_e \omega^2 \vec{r} = -e\vec{E}_i(O, t) - m_e \omega_0^2 \vec{r} - j m_e \Gamma \omega \vec{r} \implies \vec{r}_0 = -\frac{e}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega} \vec{E}_0$$

**Q.16** Par définition,  $\vec{p} = -e\vec{r} = -e\vec{r}_0 e^{j\omega t}$ , avec  $\underline{p}_0 = -e\vec{r}_0 = \frac{e^2}{m_e} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega}$ . L'amplitude du moment dipolaire vaut donc :

$$p_0 = |\underline{p}_0| = \frac{e^2}{m_e} \frac{E_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}}$$

**Q.17** La puissance moyenne rayonnée rayonnée vaut ainsi :  $P_r = \frac{\mu_0 e^4 E_0^2}{12\pi m_e^2 c} \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}$ .

**Q.18** Pour trouver la pulsation  $\omega_r$  correspondant au maximum de cette fonction, on cherche l'annulation de la dérivée, ce qui donne :  $\omega_r = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 - \frac{\Gamma^2}{2\omega_0^2}}} > \omega_0$ . Si  $\Gamma \ll \omega_0$  on obtient  $\omega_r \approx \omega_0$ . Physiquement, ce cas

correspond à une force de frottement négligeable devant la force de rappel.

**Q.19** Lorsque  $\omega \ll \omega_0$ , la puissance rayonnée s'écrit de manière simplifiée :  $P_r \approx \frac{\mu_0 e^4 E_0^2}{12\pi m_e^2 c} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^4 = A \frac{1}{\lambda^4}$  avec  $A = \frac{4\mu_0 e^4 E_0^2 c^3 \pi^3}{3m_e^2 \omega_0^4}$ . Dans cette approximation, la puissance rayonnée est 16 fois plus importante pour le bleu ( $\lambda_b = 400$  nm) que pour le rouge ( $\lambda_r = 800$  nm), d'où la couleur bleue du ciel. Il s'agit de la diffusion Rayleigh.

••• FIN •••