

DS 6 (4 heures) version Mines-Pont

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)

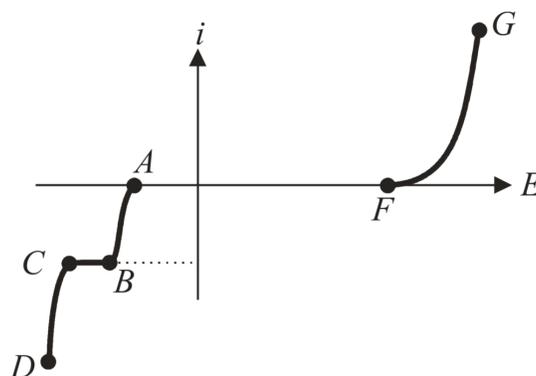
On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $pH = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine,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

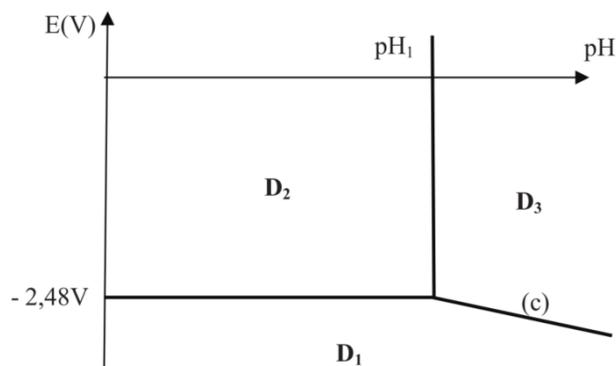
- Q.6** Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ et conclure.

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.

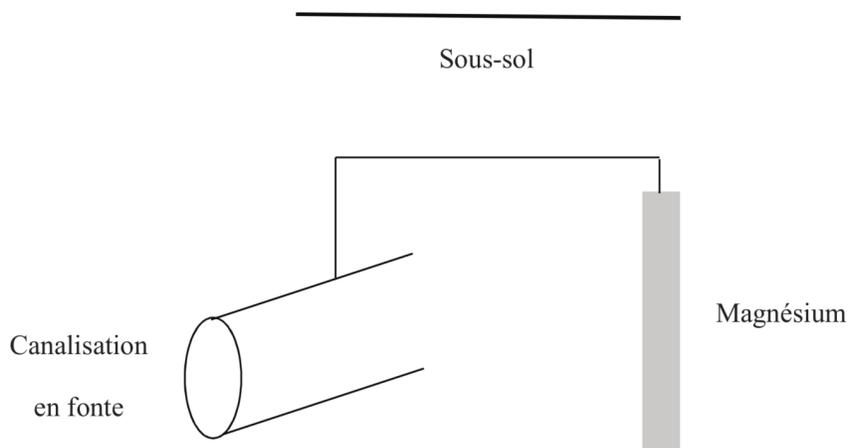
On donne l'allure du diagramme E-pH du magnésium pour une concentration de travail en espèces dissoutes $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour ce diagramme, les espèces considérées sont $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Mg}_{(s)}$ et Mg^{2+} .

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.

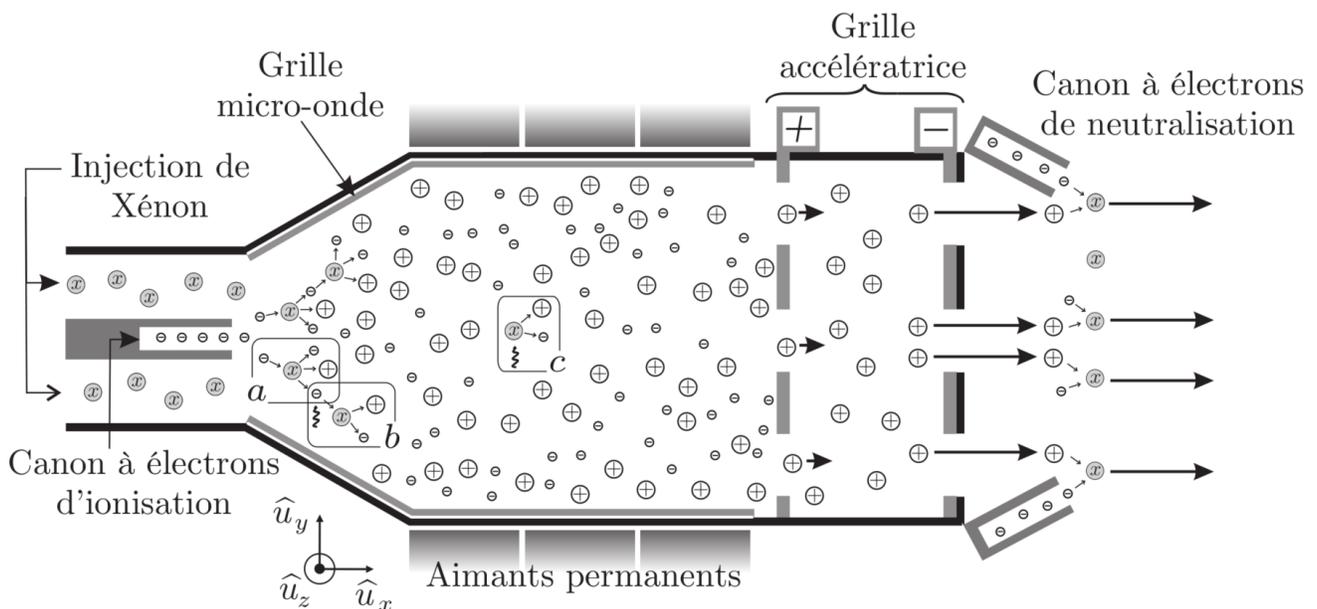
- Q.12** Pourquoi n'avons-nous que très peu de vestiges anciens façonnés en acier par comparaison avec ceux en argent ou en or ?
- Q.13** Comment expliquez-vous qu'une plaque de fer enterrée ou laissée à l'air libre soit plus sensible à la corrosion que son homologue en zinc ou en aluminium ?
- Q.14** 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 : Moteur plasma micro-ondes (Mines-Ponts MP 2015)

Ce problème s'intéresse à la propulsion d'engins spatiaux et plus particulièrement au moteur ionique, dans lequel le carburant n'est pas brûlé mais ionisé. Les ions alors libérés passent par deux grilles fortement chargées électriquement et subissent ainsi une accélération. La force d'accélération des ions cause une force de réaction de sens opposé : c'est la force de propulsion du moteur à ions.

1) Principe de fonctionnement

Pour diminuer la consommation de gaz propulsif, il est nécessaire d'accélérer fortement le gaz éjecté par apport extérieur d'énergie. Cette accélération est rendue possible par l'ionisation de ce gaz (on obtient alors un plasma), les particules chargées pouvant être accélérées par un champ électrique.



Le gaz propulsif utilisé est par exemple du Xénon, il est ionisé par trois types de mécanismes potentiels, on suppose que tous les ions produits sont Xe^+ . La première source potentielle d'ion est la collision entre un atome et un électron produit par un canon à électrons (voie *a*). Outre l'ion produit, cette voie produit deux électrons lents. L'application d'une onde électromagnétique micro-onde permet d'accélérer ces électrons afin qu'ils puissent également ioniser d'autres atomes de Xénon (voie *b*). Enfin, dans certaines conditions, les photons micro-onde sont également susceptibles de photo-ioniser les atomes de Xénon (voie *c*).

Une forte densité du plasma est assurée par la présence d'aimants permanents. Les ions Xe^+ sont finalement accélérés par une différence de potentiel dans une région appelée grille accélératrice. Des canons à électrons assurent une neutralisation du gaz émis. L'ensemble est schématisé sur la figure ci-dessus. Sur ce schéma, les symboles \otimes correspondent à des atomes de xénon, les symboles \oplus représentent des ions Xe^+ et les symboles \ominus des électrons.

On considère le plasma comme un milieu électriquement neutre, de permittivité ε_0 et de perméabilité magnétique μ_0 , qui renferme n ions par unité de volume et autant d'électrons de masse m_e et de charge $-e$. Au sein du plasma, les ions possèdent une vitesse caractéristique bien plus faible que celle des électrons, ils peuvent ainsi être considérés comme immobiles.

Les électrons sont dits libres pour les distinguer de ceux qui restent attachés aux ions. Le plasma étudié ici est non-collisionnel, c'est-à-dire que l'on néglige l'effet des chocs entre ions et électrons ou entre particules de même espèce. On suppose également qu'il est non relativiste ce qui signifie que la vitesse caractéristique des électrons libres est faible devant celle de la lumière $\|\vec{v}_e\| \ll c$. Afin d'assurer une ionisation la plus complète possible, on souhaite finalement que ce plasma soit le siège de la propagation d'un rayonnement micro-onde. L'onde électromagnétique correspondante est associée à un champ électrique dont la représentation complexe s'écrit $\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \vec{u}_y$.

- Q.1** On suppose la propagation effective. Faire l'inventaire de toutes les forces appliquées à un électron libre et préciser lesquelles sont négligeables.
- Q.2** Déterminer, en régime de propagation établi, la représentation complexe \vec{v}_e de la vitesse des électrons libres et en déduire la conductivité complexe $\underline{\sigma}$ du plasma définie par $\vec{j} = \underline{\sigma} \vec{E}$.
- Q.3** Vérifier que dans ce régime de propagation, la densité volumique de charge ρ est bien nulle. Établir alors l'équation de propagation du champ $\vec{E}(x, t)$. En déduire l'équation de dispersion dans laquelle apparaît la pulsation plasma définie par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}$$

On rappelle que $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E}$.

- Q.4** À quelle condition l'onde appliquée au plasma peut-elle s'y propager ? Sinon, que lui arrive-t-il ?

Un intense champ magnétique axial $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$, supposé uniforme, est appliqué à l'intérieur du plasma par des aimants permanents.

- Q.5** Écrire l'équation vectorielle qui décrirait le mouvement de l'électron s'il n'était soumis qu'à ce champ magnétique. Montrer que pour une vitesse initiale de l'électron contenue dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, son mouvement serait circulaire uniforme dans ce plan, et que sa période de rotation serait indépendante de sa vitesse. Exprimer la pulsation ω_c correspondante, appelée pulsation cyclotron, et calculer sa valeur numérique pour un champ magnétique appliqué d'intensité $B_0 = 0,20 \text{ T}$. Pour répondre à cette question, on pourra poser $\underline{u}(t) = x(t) + i y(t)$.

- Q.6** Montrer qualitativement que l'application du champ micro-onde $(\vec{E}; \vec{B}_0)$ avec $\omega \simeq \omega_c$ permet d'accélérer les électrons en augmentant la norme de leur vitesse.
- Q.7** D'après ce qui précède, exprimer et calculer numériquement la densité particulaire maximale que l'on peut espérer pour un champ magnétique appliqué d'intensité $B_0 = 0,20 \text{ T}$.

Un champ magnétique permanent intense permet donc d'obtenir une densité importante de plasma et ainsi d'augmenter le courant ionique engendré par les grilles accélératrices. Il aide par ailleurs à maintenir l'ionisation : les lignes de champ magnétique « piègent » les électrons en les forçant à décrire des cercles plutôt que de diffuser librement vers les parois ; la probabilité qu'un électron chaud ionise une molécule est accrue en raison de l'augmentation de la longueur de son trajet.

- Q.8** L'énergie de première ionisation du Xénon est de l'ordre de $12,0 \text{ eV}$. La configuration précédente permet-elle d'envisager une réelle contribution de la photo-dissociation (voie c) ? On justifiera sa réponse par un calcul.

2) Poussée

On néglige la masse m_e des électrons devant celle des ions notée μ .

- Q.9** Exprimer la relation entre l'intensité du courant électrique I dû aux ions traversant le moteur, le débit D_m de masse de gaz issu du vaisseau et des caractéristiques des ions.
- Q.10** On suppose que les ions ont une vitesse caractéristique nulle à l'entrée de la grille accélératrice. On note $V_a > 0$ la tension présente entre les deux électrodes de la grille accélératrice. Déterminer la vitesse caractéristique v de sortie des ions du moteur. En déduire l'intensité $F = D_m v$ de la force de poussée du moteur en fonction de I , μ , V_a et e .

La densité volumique de courant dans le moteur est liée à la tension d'accélération par la loi de Child-Langmuir que nous admettons :

$$j = \frac{4\varepsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{\mu}} \frac{V_a^{3/2}}{d^2}$$

la distance d étant celle séparant les deux électrodes de la grille accélératrice.

- Q.11** Exprimer F en fonction de V_a , d , ε_0 et du diamètre D du jet de gaz.

Le moteur considéré utilise du Xénon, de masse molaire $M = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et possède les caractéristiques suivantes :

- tension accélératrice $V_a = 700 \text{ V}$;
- distance d entre les deux électrodes de la grille accélératrice : $d = 2,50 \text{ mm}$;
- diamètre de chaque trou dans les électrodes de grille délimitant les jets élémentaires $D = 2,00 \text{ mm}$;
- nombre de trous en vis-à-vis dans chaque électrode $N = 2,20 \times 10^3$.

- Q.12** Calculer les valeurs numériques de la poussée F de ce moteur, de la vitesse de sortie des ions et de la masse de Xénon consommée sur une période de 90 jours de fonctionnement. Évaluer la puissance cinétique totale transmise au jet de gaz propulsé.

- Q.13** Justifier sans calcul la nécessité de neutraliser le jet d'ions issu du moteur en lui fournissant des électrons.

3) Application au maintien d'un satellite en orbite

On considère un satellite terrestre de masse $m_s = 250 \text{ kg}$ en orbite circulaire basse à l'altitude $h = 300 \text{ km}$. Cette altitude est telle que les hautes couches de l'atmosphère le freinent.

Q.14 Exprimer l'énergie cinétique E_c du satellite en fonction de son énergie mécanique E_m ; en déduire que, paradoxalement, le freinage entraîne une augmentation de la vitesse.

Q.15 Lorsque le moteur est éteint, les forces de frottement font perdre au satellite une altitude $\Delta h = 20 \text{ m}$ à chaque révolution. Exprimer la variation d'énergie mécanique correspondante, effectuer l'application numérique.

Q.16 Le moteur ionique étudié précédemment permet-il de maintenir l'altitude de ce satellite ?

• • • 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	$\epsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
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	$\mathcal{F} = e \cdot \mathcal{N}_A = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Newton de la gravitation universelle	$\mathcal{G} = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
Rayon de la Terre	$R_T = 6,37 \times 10^3 \text{ km}$
Masse de la Terre	$M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

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