Correction du DS6*

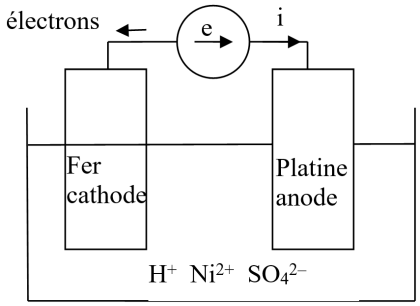
Exercice 1 : Nickelage d'une pièce de fer (CCP PSI 2015)

Q.1 La seule réaction possible à l'anode est l'oxydation de l'eau suivant : $2\,H_2O = O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^-$.
La cathode est le siège d'une réduction, les deux possibles sont celle du nickel ou celle de l'eau :

$$Ni^{2+} + 2\,e^- = Ni_{(s)} \quad \text{ou bien} \quad 2\,H^+ + 2\,e^- = H_{2(g)}$$

Les ions sulfates ${SO_4}^{2^-}$ sont spectateurs ici.

Q.2 Le schéma demandé est le suivant :



Q.3 Le potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O à l'anode vaut $E^0(O_2/H_2O) - 0,06pH = 0{,}93\,V$. Le potentiel du couple Ni^{2+}/Ni à la cathode est le potentiel standard de ce couple soit $-0{,}23\,V$ et le potentiel du couple H^+/H_2 à la cathode vaut $E^0(H^+/H_2) - 0,06pH = -0{,}30\,V$. La plus petite différence entre potentiel d'anode et de cathode correspond aux couples O_2/H_2O et Ni^{2+}/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 : $U_{min} = 0,93 - (-0,23) = 1{,}16\,V$.

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 : $U_g = U_{min} + \eta_a - \eta_c + U_r = 2{,}01\,V$.

Q.6 On sait que la vitesse de réaction est reliée à l'intensité d'après $I = n\mathcal{F}v = n\mathcal{F}\dfrac{n_{Ni}}{\Delta t}$ avec ici $n = 2$ pour un coefficient stœchiométrique relatif au nickel solide de 1. On en déduit que :

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

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, concurrante de celle qui nous intéresse : le rendement faradique n'est pas optimal.

Q.8 AB : $Ni^{2+} + 2\,e^- = Ni_{(s)}$ (BC étant le paier de diffusion correspondant)
CD : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_{2(g)}$
FG : $2\,H_2O = O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^-$

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 chacuns 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, $\rho_{\text{Fe}} = \dfrac{m}{V} = \dfrac{2M_{\text{Fe}}}{\mathcal{N}_A a^3}$. L'application numérique donne $n = 3$.

Q.3 On sait que $m(t) = \rho_{\text{X}} S e(t)$. De plus, la relation entre la vitesse de réaction et l'intensité du courant de corrosion s'écrit : $I_{cor} = 2\mathcal{F}\dfrac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \dfrac{2\mathcal{F}}{M_{\text{X}}}\dfrac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$. On déduit de cette dernière par intégration que $m(t) = \dfrac{I_{cor} M_{\text{X}}}{2\mathcal{F}} t$.

Q.4 On déduit de ce qui précède et avec $j = \dfrac{I_{cor}}{S}$ que $v_{cor} = \dfrac{e(t)}{t} = \dfrac{j M_{\text{X}}}{2\rho_{\text{X}}\mathcal{F}}$.

Q.5 L'application numérique donne : $K = \dfrac{v_{cor}}{j} = \dfrac{M_{\text{X}}}{2\rho_{\text{X}}\mathcal{F}} = 3{,}7 \times 10^{-11}\,\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ ce qui donne dans l'unité recherchée : $K = 3{,}7 \times 10^{-11} \times 3600 \times 24 \times 365{,}25 \times 1000 = 1{,}16\ \dfrac{\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}}$.

Q.6 Dans ce cas, l'application donne : $v_{cor} = 10^{-2}\,\text{mm} \cdot \text{an}^{-1} = 10\,\mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ ce qui est 10 fois plus grand que ce qui est tolérable.

Q.7 L'équation de formation de ce solide s'écrit : $\text{Mg}^{2+} + 2\,\text{HO}^- = \text{Mg(OH)}_{2(\text{s})}$ de constante d'équilibre $\dfrac{1}{K_s}$. 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 $pK_s = -\log[\text{Mg}^{2+}] - 2\log[\text{OH}^-] = -\log[\text{Mg}^{2+}] - 2\,(pH - 14)$ et donc $pH = 9{,}65$.

Q.8 On trouve que : no(Mg) = 0 ; no(Mg^{2+})=+II ; no(Mg(OH)_2)=+II. Le nombre d'oxydation le plus faible est en bas : $D_1 = \text{Mg}$. On a vu dans la question précédente que Mg(OH)_2 apparait à pH élevé, c'est donc la base du couple : $D_3 = \text{Mg(OH)}_2$ 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 magnesium 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 electromotrice 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 : Moteur plasma micro-ondes (Mines-Ponts MP 2015)

Q.1 L'électron est soumis :

- à la force de Lorentz due au champ électromagnétique de l'onde, dont la force magnétique est négligeable dans l'hypothèse non-relativiste ;
- à son poids qui est négligeable devant la force électrique ;
- aux forces d'interactions avec les autres électrons et ions, qui sont ici également négligées.

La seule force à considérer est donc la force électrique.

Q.2 Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron s'écrit : $m\dfrac{\mathrm{d}\underline{\vec{v}_e}}{\mathrm{d}t} = -e\underline{\vec{E}}$, d'où $\underline{\vec{v}_e} = \dfrac{je}{m_e\omega}\underline{\vec{E}}$.

On sait par ailleurs que $\underline{\vec{j}} = -ne\underline{\vec{v}_e} = -\dfrac{jne^2}{m_e\omega}\underline{\vec{E}}$, soit $\underline{\sigma} = -\dfrac{jne^2}{m_e\omega}$.

Q.3 L'équation de Maxwell-Gauss assure que $\rho = \varepsilon_0 \mathrm{div}\vec{E} = 0$. Pour obtenir l'équation de propagation, on prend le rotationel de l'équation de Maxwell-Faraday pour obtenir :

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\overrightarrow{\mathrm{rot}}\underline{\vec{E}}\right) = -\Delta\underline{\vec{E}} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overrightarrow{\mathrm{rot}}\underline{\vec{B}} = -\mu_0\underline{\sigma}\frac{\mathrm{d}\underline{\vec{E}}}{\mathrm{d}t} - \mu_0\varepsilon_0\frac{\mathrm{d}^2\underline{\vec{E}}}{\mathrm{d}t^2}$$

On en déduit la relation de dispersion caractéristique de ce plasma : $k^2 = \dfrac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$.

Q.4 L'onde ne peut se propager que si $\omega > \omega_p$. Dans le cas contraire, l'onde présente dans le plasma est qualifiée d'évanescente.

Q.5 Si l'électron n'est soumis qu'à ce champ, l'équation du mouvement s'écrit : $m_e\dfrac{\mathrm{d}\vec{v_e}}{\mathrm{d}t} = -e\vec{v_e} \wedge \vec{B}$. En projection sur les trois axes, cela donne le système :

$$\begin{cases} m_e\ddot{x} &= -e\dot{y}B_0 \\ m_e\ddot{y} &= e\dot{x}B_0 \\ m_e\ddot{z} &= 0 \end{cases}$$

Le condition initiale étant $\vec{v}_e(t=0) = v_{0x}\vec{e}_x + v_{0y}\vec{e}_y$. La vitesse initiale suivant $\vec{e}_z$ étant nulle, le mouvement se fait dans un plan $z = cste$. Pour résoudre le système d'équation couplées, on pose $\underline{u}(t) = x(t) + i\,y(t)$. En faisant $(1) + i\,(2)$, on obtient une équation différentielle sur $\underline{u}$:

$$\underline{\ddot{u}} - i\,\frac{eB_0}{m_e}\underline{\dot{u}} = 0 \Longrightarrow \underline{\dot{u}} - i\,\frac{eB_0}{m_e}\underline{u} = K$$

La constante K étant déterminée par la condition initiale (supposons que la particule se trouve initialement en O) : $K = v_{0x} + i\,v_{0y}$. Cette équation différentielle linéaire du premier ordre admet comme solutions :

$$\underline{u}(t) = A\exp\left(i\,\frac{eB_0}{m_e}t\right) + i\,\frac{m_e}{eB_0}K$$

avec $A = -i\,\dfrac{m_e}{eB_0}K$. On obtient donc : $\underline{u}(t) = i\,\dfrac{m_e}{eB_0}K\left[1 - \exp\left(i\,\dfrac{eB_0}{m_e}t\right)\right]$. Finalement :

$$\left\{\begin{array}{rcl} x(t) & = & \Re[\underline{u}(t)] = -\dfrac{m_e v_{0y}}{eB_0} + \dfrac{m_e v_{0y}}{eB_0}\cos\left(\dfrac{eB_0}{m_e}t\right) + \dfrac{m_e v_{0x}}{eB_0}\sin\left(\dfrac{eB_0}{m_e}t\right) \\ y(t) & = & \Im[\underline{u}(t)] = \dfrac{m_e v_{0x}}{eB_0} - \dfrac{m_e v_{0x}}{eB_0}\cos\left(\dfrac{eB_0}{m_e}t\right) + \dfrac{m_e v_{0y}}{eB_0}\sin\left(\dfrac{eB_0}{m_e}t\right) \end{array}\right.$$

La trajectoire est donc un cercle de centre $(-\dfrac{m_e v_{0y}}{eB_0}; \dfrac{m_e v_{0x}}{eB_0})$ et de rayon $R = \dfrac{m_e}{eB_0}\sqrt{v_{0x}^2 + v_{0y}^2} = \dfrac{m_e v_0}{eB_0}$. Cette trajectoire est parcourue à la pulsation $\omega_c = \dfrac{eB_0}{m_e}$ indépendante de la vitesse initiale. Finalement, le rayon et la pulsation étant constants, la vitesse l'est également ce qui permet de conclure que ce mouvement est uniforme.

Q.6 L'application du champ micro-onde ajoute une force électrique à la force magnétique précédente. Tous les demi-tours, la vitesse des particules se trouve colinéaire au champ électrique appliqué. Ainsi, ces particules sont effectivement accélérées si le champ électrique est à ce moment dans le sens opposé à la vitesse. Ainsi, tous les demi-tours, il faut que le champ change de signe, ce qui fixe approximativement la valeur de la pulsation à la pulsation cyclotron.

Q.7 Avec $\omega \simeq \omega_c > \omega_p$, il vient : $n < n_{max} = \dfrac{\varepsilon_0 B_0^2}{m_e} = 3{,}9 \times 10^{17}\,\mathrm{m^{-3}}$.

Q.8 Les photons micro-onde ont une énergie $E = h\nu = h\dfrac{\omega_c}{2\pi} = 2{,}3 \times 10^{-5}\,\mathrm{eV}$, ce qui est très faible comparé à l'énergie d'ionisation du xénon. La contribution de la voie (c) est donc négligeable.

Q.9 Par analyse dimensionelle, on trouve $I = \dfrac{e}{\mu}D_m$.

Q.10 Le travail de la force électrique lors de la traversée de l'accélérateur vaut eV_a. Le théorème de l'énergie cinétique donne donc : $v = \sqrt{\dfrac{2eV_a}{\mu}}$. On en déduit que $F = D_m v = I\sqrt{\dfrac{2\mu V_a}{e}}$.

Q.11 Par définition de la densité de courant, $I = \dfrac{\pi D^2}{4}j$, soit $F = \dfrac{2\pi\varepsilon_0 D^2}{9d^2}V_a^2$.

Q.12 Les applications numériques donnent : $F = 4{,}26 \times 10^{-3}\,\mathrm{N}$, $v = 3{,}21 \times 10^4\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ et $M = D_m\Delta t = 1{,}03\,\mathrm{kg}$. La puissance cinétique totale s'écrit alors dans le référentiel de la fusée : $P_{cin} = \dfrac{1}{2}D_m v^2 = \dfrac{1}{2}Fv = 68{,}4\,\mathrm{W}$.

Q.13 Afin que la fusée reste neutre, il faut neutraliser également les ions produits.

Q.14 On note r le rayon de la trajectoire. Par définition, $E_m = E_c + E_p = E_c - \mathcal{G}\dfrac{m\,M_T}{r}$. Or, le principe fondamental de la dynamique assure que : $m\vec{a} = -\dfrac{v^2}{r}\vec{e}_r = -\mathcal{G}\dfrac{m\,M_T}{r^2}\vec{e_r}$, d'où $v^2 = \mathcal{G}\dfrac{M_T}{r} = \dfrac{2}{m}E_c$. Il vient donc $E_m = -E_c$ puis $\mathrm{d}E_m = -\mathrm{d}E_c$. On remarque alors que les frottements, qui ont pour effet de diminuer l'énergie mécanique, augmentent paradoxalement l'énergie cinétique.

Q.15 D'après ce qui précède, $E_m = -\mathcal{G}\dfrac{m\,M_T}{2r}$. On en déduit que la variation d'énergie mécanique s'écrit à chaque révolution :

$$\Delta E_m = \mathcal{G}\frac{m\,M_T}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r-\Delta h}\right) \simeq -\mathcal{G}\frac{m\,M_T}{2r^2}\Delta h \simeq -2{,}24\times 10^4\,\mathrm{J}$$

Q.16 Le théorème de l'énergie mécanique assure que la variation d'énergie mécanique sur une révolution est égale au travail des forces de frottement : $\Delta E_m = 2\pi r F_f$, soit $F_f \simeq 5{,}34\times 10^{-4}\,\mathrm{N} < F$. Le moteur ionique est donc capable de développer une force de poussée supérieure aux frottements, donc de maintenir l'altitude de ce satellite.

• • • FIN • • •