

Correction - DM - Physique statistique et chimie

I Couronne solaire. Centrale MP 2018

I.A – Une atmosphère très étendue

Q 1. Dans un champ uniforme $\vec{g}_s = -g_s \vec{u}_z$, on a :

$$E_p = mg_s z \quad \text{donc} \quad n_1(z) = n_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

avec :

$$H = \frac{k_B T}{mg_s}$$

Q 2. Dans une mole d'hydrogène totalement ionisé, il y a \mathcal{N}_A protons et \mathcal{N}_A électrons. La masse moyenne d'une particule est donc :

$$m = \frac{\mathcal{N}_A m_p + \mathcal{N}_A m_e}{2\mathcal{N}_A} = \frac{m_p + m_e}{2} \approx \frac{m_p}{2}$$

Q 3. On a :

$$\frac{n_1(R_s)}{n_1(0)} = 10^{-3} = \exp\left(-\frac{R_s}{H}\right)$$

donc :

$$H = \frac{R_s}{3 \ln(10)} = 1,01 \cdot 10^8 \text{ m}$$

L'atmosphère, c'est à dire la couronne solaire, est donc bien étendue, d'une taille d'environ 100 000 m, conformément au graphique. On en déduit :

$$T = \frac{mg_s H}{k_B} = 1,67 \cdot 10^6 \text{ K}$$

C'est bien l'ordre de grandeur annoncé en introduction.

Q 4. On propose maintenant un second modèle plus réaliste pour déterminer la température de la couronne solaire. Pour $r \geq R_s$ on peut appliquer le théorème de Gauss gravitationnel à une sphère de rayon r . Le champ de gravitation étant à symétrie sphérique : $\vec{g}(r) = -g(r) \vec{u}_r$, ce qui conduit à :

$$-4\pi r^2 g(r) = -4\pi G M_s \iff g(r) = \frac{G M_s}{r^2} = \underbrace{\frac{G M_s}{R_s^2}}_{=g_s} \frac{R_s^2}{r^2}$$

et donc

$$g(r) = g_s \frac{R_s^2}{r^2}$$

Q 5. Considérons un petit volume $d\tau$ de gaz parfait situé à la distance r . Sa pression est $p(r)$, sa température est T et il contient $\frac{n_2(r)}{\mathcal{N}_A} d\tau$ moles de gaz. L'équation d'état du gaz parfait conduit alors à :

$$p(r) d\tau = \frac{n_2(r)}{\mathcal{N}_A} d\tau RT \quad \text{d'où} \quad p(r) = n_2(r) k_B T$$

puisque $k_B = R/\mathcal{N}_A$. D'autre part, la masse volumique $\rho(r)$ est liée à la densité de particules par : $\rho(r) = n_2(r) m$.

La relation fondamentale de la statique des fluides donnée par l'énoncé se transforme donc en :

$$\frac{dn_2}{dr} = -\frac{mg_s}{k_B T} \frac{R_s^2}{r^2} n_2$$

qui s'intègre par séparation des variables :

$$\frac{dn_2}{n_2} = -\frac{R_s^2}{H} \frac{dr}{r^2} \implies \ln \frac{n_2}{n'_0} = \frac{R_s^2}{H} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_s} \right)$$

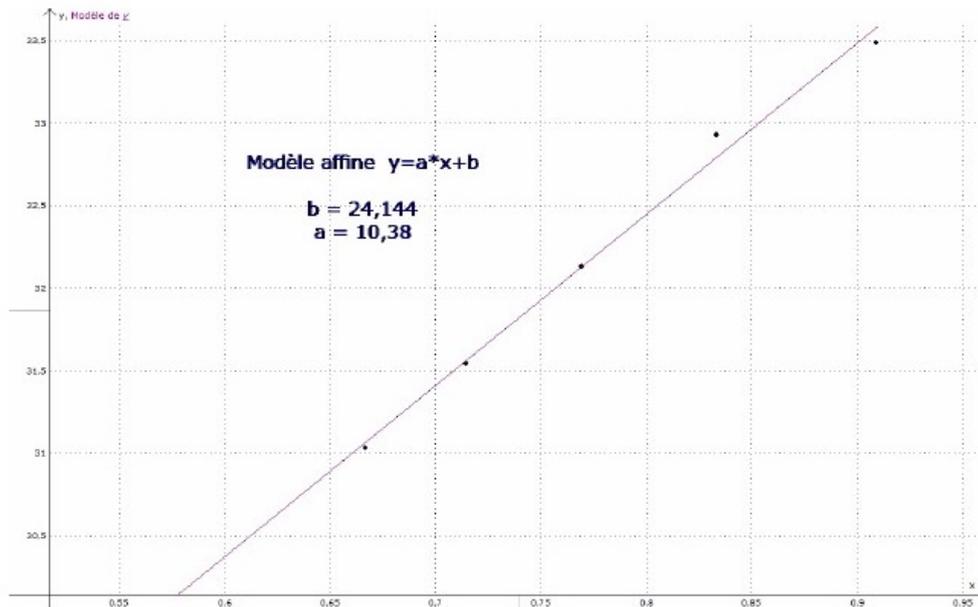
c'est à dire :

$$n_2(r) = n'_0 \exp \left(\frac{R_s^2}{H} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R_s} \right] \right)$$

Q 6. On recopie le résultat ci-dessus sous la forme $y = \ln \frac{n_2}{n'_0} = \frac{R_s}{H} \left(\frac{1}{x} - 1 \right)$ où $x = \frac{r}{R_s}$. On complète alors le tableau modifié, en remarquant que $n_2 = 2n_e$ donc $y = \ln(n_e) + \text{cte}$:

$1/x - 1$	$-0,91 \cdot 10^{-1}$	$-1,67 \cdot 10^{-1}$	$-2,31 \cdot 10^{-1}$	$-2,86 \cdot 10^{-1}$	$-3,33 \cdot 10^{-1}$
$\ln(n_e)$	33,49	32,93	32,13	31,54	31,03

et un tracé graphique confirme le modèle ci-dessus :



La pente de la droite tracée est $q \approx 10,4$ et elle s'identifie à $\frac{R_s}{H}$ donc $H \approx 6,2 \cdot 10^7$ m. On en déduit la température de la couronne :

$$T = \frac{mg_s H}{k_B} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ K}$$

Ce second modèle est donc plus réaliste, et conduit à une température d'environ un million de degrés. On notera que le premier modèle, bien que plus simple, conduit à des résultats tout à fait corrects, comme dans le cas de l'atmosphère terrestre.

Remarque :

Si on trouve long de tracer le graphique, une alternative consiste à effectuer une régression linéaire sur les couples $(1/x - 1, \ln(n_e))$, ce qui donnera le coefficient de corrélation $|r| = 0,993$ confirmant ainsi la loi affine, ainsi que la pente de la droite $q \approx 10,4$ ce qui est un résultat identique à celui du tracé graphique.

I.B – Présence de fer hautement ionisé

Q 7. L'énergie $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ du photon doit être supérieure à E_1 , ce qui implique :

$$\lambda < \frac{hc}{E_1} = 3,5 \text{ nm}$$

qui est une longueur d'onde en dessous du domaine de l'ultraviolet. Il s'agit de rayons X.

Remarque :

On rappelle que $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Q 8. Les électrons sont assimilés à des points matériels de masse m_e et d'énergie mécanique :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e v_x^2 + \frac{1}{2} m_e v_y^2 + \frac{1}{2} m_e v_z^2$$

qui se réduit à leur énergie cinétique. Leur énergie potentielle est nulle puisqu'ils sont supposés libres. On remarque donc que v_x , v_y et v_z sont trois degrés de liberté quadratiques et on applique le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \langle \frac{1}{2} m_e v_x^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} m_e v_y^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} m_e v_z^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$$

d'où :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3 k_B T}{2}$$

Q 9. Les ions FeXIII sont aussi assimilés à des particules libres et leur énergie cinétique moyenne a la même expression que celle des électrons (électrons et ions FeXIII sont à la même température T). On a donc :

$$2 \times \frac{3 k_B T}{2} > E_1 \quad \text{d'où} \quad T > \frac{E_1}{3 k_B} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ K}$$

Q 10. Pour l'image prise à la longueur d'onde de 19,5 nm, les régions les plus émissives sont riches en FeXII, ce qui correspond à une température (on prend celle associée à la fraction massique maximale en FeXII) $\log T \approx 6,20$, d'où $T \approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ K}$.

Pour l'image prise à la longueur d'onde de 28,4 nm, les régions les plus émissives sont riches en FeXV donc $\log T \approx 6,35$ c'est à dire $T \approx 2,2 \cdot 10^6 \text{ K}$.

Q 11. Comme le montre la question précédente, l'étude de l'émission du fer à différents états d'ionisation permet d'estimer la répartition de la température de la surface solaire.

Q 12. On sait depuis la fin du XIX-ème siècle que l'hydrogène a un spectre situé surtout dans le visible, ce qui n'est pas la gamme de longueurs d'onde sur laquelle travaille ici Soho. D'autre part, à ces températures, il n'existe très probablement plus d'hydrogène atomique mais seulement un plasma d'électrons et de protons.

I.C – Des raies d'émission très larges

Q 13. Il s'agit de l'effet Doppler (qu'on appelle aussi effet Doppler - Fizeau).

Q 14. D'après la formule de l'effet Doppler :

$$(\nu - \nu_0)^2 = \frac{\nu_0^2}{c^2} (\vec{v} \cdot \vec{u})^2$$

On fait ensuite la moyenne sur les ions étudiés :

$$\langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle_i = \frac{\nu_0^2}{c^2} \langle (\vec{v} \cdot \vec{u})^2 \rangle_i \quad \text{d'où} \quad \Delta\nu = \sqrt{\langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle_i} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\langle (\vec{v} \cdot \vec{u})^2 \rangle_i}$$

Q 15. Un ion FeXIV étant monoatomique, son énergie mécanique peut s'écrire :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_{\text{Fe}} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \varepsilon_p(x, y, z)$$

où $\varepsilon_p(x, y, z)$ est son énergie potentielle, qui ne dépend pas de la vitesse. Ainsi v_x , v_y et v_z sont trois degrés de liberté quadratiques et le théorème d'équipartition de l'énergie implique :

$$\langle \frac{1}{2} m_{\text{Fe}} v^2 \rangle_i = \langle \frac{1}{2} m_{\text{Fe}} v_x^2 \rangle_i + \langle \frac{1}{2} m_{\text{Fe}} v_y^2 \rangle_i + \langle \frac{1}{2} m_{\text{Fe}} v_z^2 \rangle_i = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$$

ce qui conduit à :

$$\langle v^2 \rangle_i = \frac{3 k_B T}{m_{\text{Fe}}}$$

Q 16. Isotrope signifie indépendant de la direction, ce qui signifie que :

$$\langle v_x^2 \rangle_i = \langle v_y^2 \rangle_i = \langle v_z^2 \rangle_i$$

avec $v_x = \vec{v} \cdot \vec{u}_x$, $v_y = \vec{v} \cdot \vec{u}_y$ et $v_z = \vec{v} \cdot \vec{u}_z$.

De façon plus générale, si on appelle $v_u = \vec{v} \cdot \vec{u}$ la projection du vecteur vitesse \vec{v} sur un vecteur constant \vec{u} , alors pour une distribution de vitesses isotrope :

$$\langle v_u^2 \rangle_i = \langle v_x^2 \rangle_i = \langle v_y^2 \rangle_i = \langle v_z^2 \rangle_i$$

Remarque :

C'est aussi le cas pour les composantes de la vitesse (et pas leur carré) mais cela n'est pas intéressant du tout car les valeurs moyennes sont alors nulles :

$$\langle v_u \rangle_i = \langle v_x \rangle_i = \langle v_y \rangle_i = \langle v_z \rangle_i = 0$$

On applique donc encore une fois le théorème d'équipartition de l'énergie pour trouver :

$$\langle (\vec{v} \cdot \vec{v})^2 \rangle_i = \langle v_x^2 \rangle_i = \frac{k_B T}{m_{\text{Fe}}} \implies \langle (\vec{v} \cdot \vec{v})^2 \rangle_i = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_i$$

Q 17. De ce qui précède on déduit immédiatement que :

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{m_{\text{Fe}}}}$$

puis, comme $\Delta\nu \ll \nu_0$ (caractérisation d'une raie quasi-monochromatique), on se rappelle la formule du cours d'optique :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad \text{donc} \quad \Delta\lambda = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{m_{\text{Fe}}}}$$

Q 18. On isole T :

$$T = \frac{m_{\text{Fe}} c^2}{k_B} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \stackrel{AN}{=} 1,9 \cdot 10^6 \text{ K}$$

avec $m_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\mathcal{N}_A}$.

Q 19. Le FeXIV est prépondérant pour $\log T = 6,3$ donc $T = 2,0 \cdot 10^6 \text{ K}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la température évaluée à la question précédente avec l'effet Doppler.

II Et pour un deuton de plus ... Mines MP 2018

I. - Masses du deuton et du deutérium

1. Soit N_D le nombre d'atomes de deutérium et N_H le nombre d'atomes d'hydrogène ^1H présents dans l'océan. On a :

$$x = \frac{N_D}{N_H} = \frac{1}{6240}$$

En négligeant la masse des électrons, la masse du deutérium est $m_p + m_n$ et celle de l'hydrogène ^1H est m_p .

La masse de deutérium dans l'océan est alors : $N_D (m_p + m_n)$ et la masse totale d'hydrogène (sous la forme des deux isotopes) est : $N_D (m_p + m_n) + N_H m_p$. Il s'ensuit que la proportion en masse de deutérium (qui est aussi sa fraction massique) est :

$$x_m = \frac{N_D (m_p + m_n)}{N_D (m_p + m_n) + N_H m_p} = \frac{x (m_p + m_n)}{x (m_p + m_n) + m_p} = 3,21 \cdot 10^{-4}$$

2. La masse du noyau est $m_p + m_n$ et celle de l'atome (qui ne possède qu'un seul électron) est $m_p + m_n + m_e$. On en déduit :

$$\frac{m_{\text{deuton}}}{m_{\text{deutérium}}} = \frac{m_p + m_n}{m_p + m_n + m_e} \stackrel{AN}{=} 0,9997 = 1,0$$

si on laisse le résultat avec deux chiffres significatifs.

3. Pour fabriquer une molécule d'eau, on prend un atome d'oxygène puis on tire au hasard deux atomes d'hydrogène. À chaque tirage, on a une probabilité $p = 1/6240$ d'avoir un atome de deutérium et une probabilité $p' = 1 - p$ d'obtenir un atome d'hydrogène ^1H . Si on suppose que les deux tirages successifs sont indépendants alors on a :

- une probabilité p^2 d'obtenir de l'eau semi-lourde D_2O ;
- une probabilité $\frac{2!}{1!1!} pp' = 2pp'$ d'obtenir de l'eau semi-lourde HDO.

Si N est le nombre total de molécules d'eau sous la forme H_2O , HDO et D_2O présentes dans l'océan, alors en notant $N(\text{HDO})$ et $N(\text{D}_2\text{O})$ le nombre de molécules d'eau semi-lourde et lourde, on a :

$$N(\text{HDO}) = N \times 2pp' \quad \text{et} \quad N(\text{D}_2\text{O}) = N \times p^2$$

et donc :

$$\frac{N(\text{HDO})}{N} = 2pp' = 3,20 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad \frac{N(\text{D}_2\text{O})}{N} = p^2 = 1,60 \cdot 10^{-4}$$

4. On utilise l'eau lourde dans certains types de réacteurs nucléaires où elle agit en tant que modérateur pour ralentir des neutrons de sorte qu'ils réagissent avec l'uranium-235 fissile et non avec l'uranium-238 qui capture des neutrons sans fission.

II. - Étude classique de l'atome de deutérium

II.A. - Spectroscopie atomique et découverte du deutérium

5. Lors de la désexcitation, l'énergie du photon émis $h\nu = hc/\lambda$ est égal à la différence $E_n - E_2$, avec $n > 2$. On a donc :

$$\frac{hc}{\lambda_n} = E_n - E_2 = \frac{E_0}{2} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

et donc :

$$\forall n > 2, \lambda_n = \frac{2hc}{E_0} \frac{4n^2}{n^2 - 4}$$

A.N. :

n	3	4
λ (nm)	660	490
Couleur	rouge	bleu

6. Pour l'hydrogène ^1H , on a :

$$\lambda_n = \frac{2hc(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}{m_e} \left(1 + \frac{m_e}{m_p} \right) \frac{4n^2}{n^2 - 4}$$

et pour le deutérium :

$$\lambda'_n = \frac{2hc(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}{m_e} \left(1 + \frac{m_e}{m_p + m_n} \right) \frac{4n^2}{n^2 - 4}$$

ce qui conduit à :

$$\delta = \frac{\lambda'_n - \lambda_n}{\lambda_n} = \frac{\lambda'_n}{\lambda_n} - 1 = \frac{1 + \frac{m_e}{m_p + m_n}}{1 + \frac{m_e}{m_p}} - 1$$

Ici on ne peut éliminer m_n que si on remarque que $m_n \approx m_p$, ce qui conduit à :

$$\delta \approx \frac{1 + \frac{m_e}{2m_p}}{1 + \frac{m_e}{m_p}} - 1 \approx \left(1 + \frac{m_e}{2m_p} \right) \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) - 1 \approx \frac{m_e}{2m_p} - \frac{m_e}{m_p} = -\frac{m_e}{2m_p}$$

en négligeant le terme d'ordre deux $(m_e/m_p)^2$. On a donc :

$$\kappa = 2 \quad \text{et} \quad \delta = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

ce qui correspond à un écart de 0,1 nm sur λ_4 . Il faut des mesures spectroscopiques très précises et, de plus, on est proche de l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur des raies lumineuses.

II.B. - Le rôle de la température de l'échantillon

7. Dans le cas le plus général, la loi de composition des vitesses s'écrit :

$$\vec{v}_{M/\mathcal{K}} = \vec{v}_{M/\mathcal{K}'} + \vec{v}_{O'/\mathcal{K}} + \vec{\Omega} \wedge \vec{O'M'}$$

8. (\mathcal{K}') est donc maintenant en mouvement de translation rectiligne uniforme par rapport à (\mathcal{K}) : $\vec{\Omega} = \vec{0}$ et $\vec{v}_{E/\mathcal{K}} = \vec{V}$ constante. Il vient :

$$\vec{v}_{M/\mathcal{K}} = \vec{v}_{M/\mathcal{K}'} + \vec{V} \quad \text{avec} \quad \vec{v}_{M/\mathcal{K}} = \dot{x} \hat{e}_x + \dot{y} \hat{e}_y + \dot{z} \hat{e}_z \quad \text{et} \quad \vec{v}_{M/\mathcal{K}'} = \dot{x}' \hat{e}_x + \dot{y}' \hat{e}_y + \dot{z}' \hat{e}_z$$

En projetant sur la base $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ nous obtenons trois équations qu'il est facile d'intégrer par rapport au temps :

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{x}' + V_x \\ \dot{y} = \dot{y}' + V_y \\ \dot{z} = \dot{z}' + V_z \end{cases} \implies \begin{cases} x = x' + V_x t + C_1 \\ y = y' + V_y t + C_2 \\ z = z' + V_z t + C_3 \end{cases}$$

où C_1 , C_2 et C_3 sont trois constantes d'intégration. On obtient donc le résultat demandé par l'énoncé à condition de poser : $C_1 = -x'_0$, $C_2 = -y'_0$ et $C_3 = -z'_0$.

9. C'est la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans le vide :

$$\omega = kc$$

10. On remplace dans l'expression de \underline{S} l'expression de x' trouvée à la question 8. :

$$\underline{S} = S_0 \exp [j(kx - kV_x t + kx'_0 - \omega t)] = S_0 \exp [j(kx - \omega_{\text{app}} t + \varphi)]$$

avec $\varphi = kx'_0$ et $\omega_{\text{app}} = \omega + kV_x$, c'est à dire en remplaçant k par ω/c :

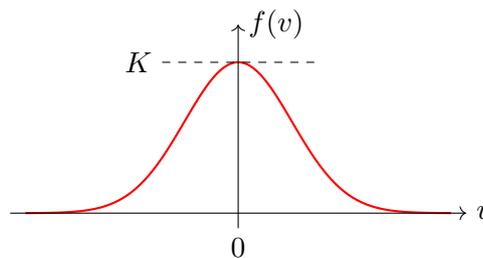
$$\omega_{\text{app}} = \omega \left(1 + \frac{V_x}{c} \right)$$

11. Le facteur exponentiel est le facteur de Boltzmann dont la forme exacte est $\exp\left(-\frac{m_p v^2}{2k_B T}\right)$ puisque l'atome est assimilé à un point matériel de masse m_p . Par identification il vient :

$$\alpha = \frac{m_p}{2k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

12. $f(v) = K \exp(-\alpha v^2)$. Il s'agit d'une gaussienne comme celle qui est représentée dans l'énoncé. Son maximum est atteint pour $v = 0$ et elle tend vers 0 lorsque v tend vers $\pm\infty$.



13. On cherche d'abord les points d'inflexion, c'est à dire les valeurs de v qui annulent la dérivée seconde :

$$f'(v) = -K(2\alpha v) \exp(-\alpha v^2) \quad \text{et} \quad f''(v) = -K(2\alpha) \exp(-\alpha v^2) (1 - 2\alpha v^2)$$

et donc :

$$f''(v) = 0 \iff 1 - 2\alpha v^2 = 0 \iff v_{\pm} = \pm \frac{1}{\sqrt{2\alpha}}$$

d'où

$$\Delta v = v_+ - v_- = \frac{2}{\sqrt{2\alpha}} = \sqrt{\frac{4k_B T}{m_p}}$$

14. La relation caractérisant l'effet Doppler étant :

$$\omega_{\text{app}} = \omega \left(1 + \frac{V_x}{c} \right)$$

où ω est une constante qui correspond à la pulsation d'émission de l'atome dans le référentiel où il est au repos (ω est donc la même pour tous les atomes ^1H).

Le nombre d'atomes dont la valeur V_x est comprise entre v et $v + dv$ correspond au nombre d'atomes émettant une onde dont la pulsation apparente est comprise entre :

$$\omega_{\text{app}} = \omega \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad \text{et la pulsation} \quad \omega \left(1 + \frac{v + dv}{c} \right) = \omega_{\text{app}} + d\omega_{\text{app}}$$

avec :

$$d\omega_{\text{app}} = \omega \frac{dv}{c} \iff dv = c \frac{d\omega_{\text{app}}}{\omega}$$

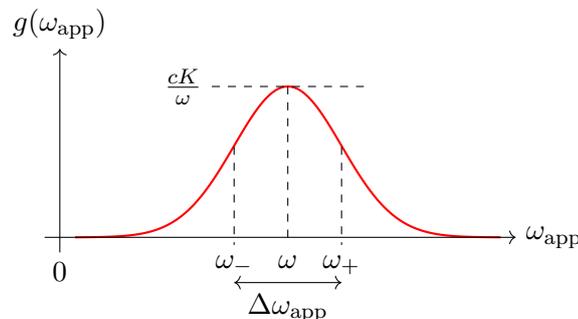
Ce nombre d'atomes est donné par :

$$\begin{aligned} dN &= K \exp(-\alpha v^2) dv = K \exp \left[-\alpha c^2 \left(\frac{\omega_{\text{app}}}{\omega} - 1 \right)^2 \right] c \frac{d\omega_{\text{app}}}{\omega} \\ &= \frac{cK}{\omega} \exp \left[-\frac{\alpha c^2}{\omega^2} (\omega_{\text{app}} - \omega)^2 \right] d\omega_{\text{app}} \\ &= g(\omega_{\text{app}}) d\omega_{\text{app}} \end{aligned}$$

avec :

$$g(\omega_{\text{app}}) = \frac{cK}{\omega} \exp \left[-\frac{\alpha c^2}{\omega^2} (\omega_{\text{app}} - \omega)^2 \right]$$

On retrouve une gaussienne qui atteint son maximum en ω .



Par analogie avec le calcul de la question 13. on obtient :

$$\Delta\omega_{\text{app}} = \frac{2}{\sqrt{2\alpha}} \frac{\omega}{c} = \sqrt{\frac{4k_B T}{m_p}} \frac{\omega}{c}$$

15. Soit T_ℓ la température pour laquelle $\Delta\omega_{\text{app}}/\omega = 5 \cdot 10^{-6}$. Il vient :

$$T_\ell = (5 \cdot 10^{-6})^2 \frac{m_p c^2}{4k_B} = 67 \text{ K}$$

Il est donc nécessaire de travailler à une température $T \ll T_\ell$, c'est à dire à très basse température pour distinguer ^1H et D grâce à leurs spectres d'émission.

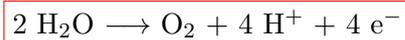
III Chimie

II.A. Rejet de tritium

II.A.1 Électrolyse de l'eau

a) Il s'agit manifestement d'une électrolyse dans laquelle intervient les deux couples de l'eau $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$. D'ailleurs les données en fin d'énoncé ne donnent que les potentiels standard de ces deux couples. On a donc :

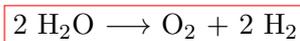
- À l'anode il y a une oxydation :



- À la cathode il y a une réduction :



b) On élimine les électrons :

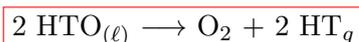


c) Dans un électrolyseur, le compartiment relié au pôle + du générateur est l'anode (5). Celui relié au pôle - est la cathode (6). On a de plus :

- (1) Évacuation de $\text{O}_{2(g)}$
- (2) Évacuation de $\text{H}_{2(g)}$
- (3) Arrivée de H_2O
- (4) Arrivée probable de H_2O puisque les réactions se font en solution aqueuse et que H_2O est le solvant.

Les protons H^+ produits à l'anode traversent la membrane polymère échangeuse de protons, en direction de la cathode où ils viennent capter les électrons pour se transformer en $\text{H}_{2(g)}$.

d) Le mieux est de raisonner directement à partir de l'équation - bilan de l'électrolyse :



e) On peut imaginer que ces impuretés pourraient être engagées dans des réactions rédox concurrentes à celles de l'électrolyse de l'eau et de ce fait nuire à l'efficacité du processus.

II.A.2) Enrichissement isotopique

- a) C'est à la cathode que se produit la réduction et $^1\text{H}^+$ est réduit plus rapidement que $^3\text{H}^+$. Il s'ensuit que la phase aqueuse s'enrichit en HTO par simple différence des vitesses de réaction.
- b) Ce sont les facteurs cinétiques usuels : température T , surface S de l'électrode en contact avec la solution, mais pour différencier les deux vitesses de réduction : allure des courbes intensité - potentiel et notamment existence de surtensions cathodiques peut être différentes pour les couples : $\text{H}^+, \text{T}^+/\text{HT}_{(g)}$ et $2 \text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$. Comme il y a compétition entre les deux couples sur la cathode, le rendement faradique doit être différent.

II.A. 3) Optimisation des performances de l'électrolyseur

a) On extrapole la courbe à $j = 0$ et on obtient directement la tension minimale de fonctionnement de l'électrolyseur :

$$U_{\min} = 1,30 \text{ V}$$

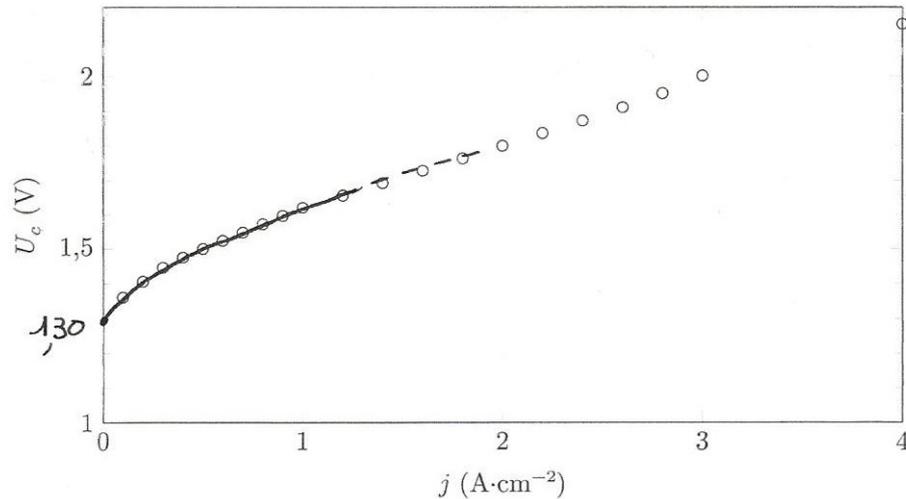
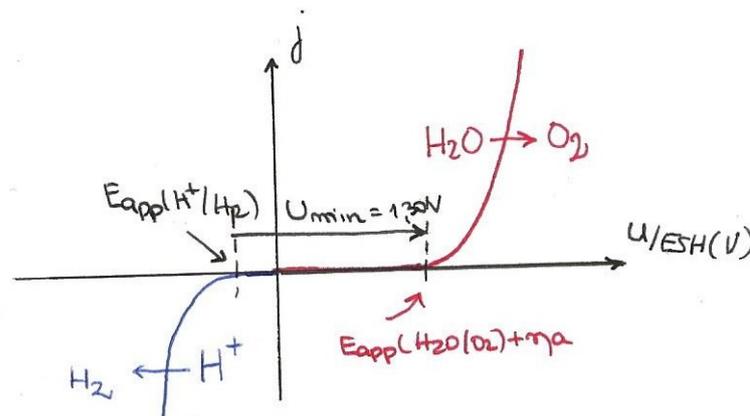


Figure 6 Caractéristique $U_c = f(j)$ d'un électrolyseur

On peut en déduire une allure de la courbe intensité - potentiel. L'énoncé dit que le couple H^+ / H_2 est rapide mais ceci n'a pas vraiment d'importance pour le tracé, d'autant plus qu'on ne connaît pas le pH et qu'il est donc impossible de calculer les potentiels apparents (seuls potentiels pertinents en l'absence initiale de $H_{2(g)}$ et de $O_{2(g)}$). On a donc l'allure ci-dessous :



- b) Notons (1) l'anode, (2) la cathode, $j = j_a > 0$ la densité de courant anodique et S la surface des électrodes. En convention récepteur la tension U_c aux bornes de l'électrolyseur est donnée par la relation :

$$U_c = u_{ESH}^{(1)}(j) - u_{ESH}^{(2)}(j) + R_{int} S j$$

où R_{int} est la résistance interne de l'électrolyseur.

Pour une valeur de j fixée, la différence entre les deux courbes de tension ne provient que de la différence des $R_{int}S$, dûes aux deux membranes différentes. On va poser :

$$r = R_{int} S \text{ en } \Omega.cm^2$$

La différence de potentiel $u_{ESH}^{(1)}(j) - u_{ESH}^{(2)}(j)$ ne dépend que de j (et pas de r). Il suffit donc de prendre une valeur de j donnée, par exemple $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$, et de faire la différence entre les deux valeurs de U_c .

$$U_c(Naf - 117)(j) - U_c(Naf - 112)(j) = (r_{117} - r_{112}) j$$

d'où :

$$r_{117} - r_{112} = \frac{U_c(\text{Naf} - 117)(j) - U_c(\text{Naf} - 112)(j)}{j}$$

A.N. pour $j = 1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$:

$$r_{117} - r_{112} \approx 0,25 \Omega\cdot\text{cm}^2$$

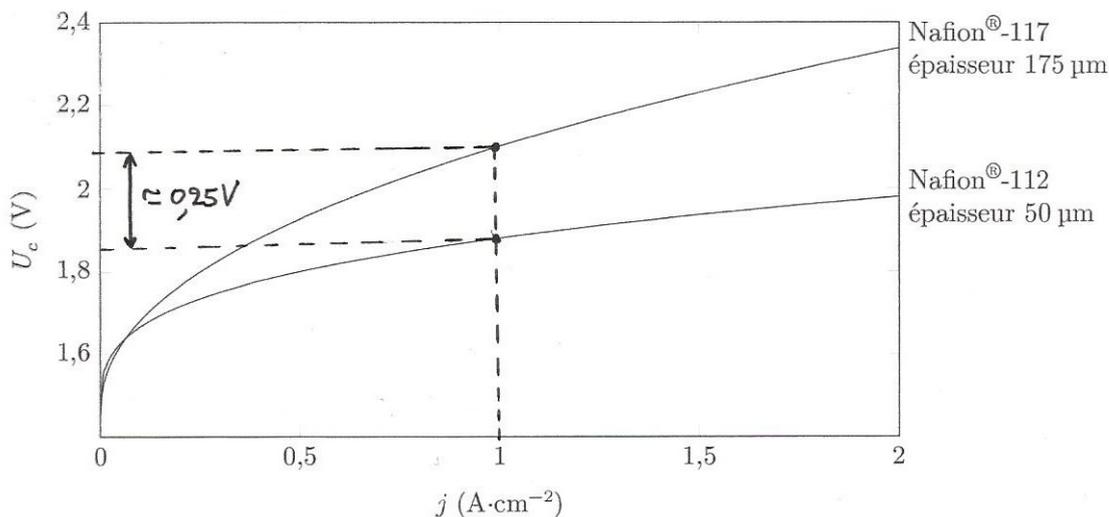


Figure 7 Caractéristique $U_c = f(j)$ pour 2 membranes polymères différentes

- c) La membrane la moins épaisse (112) permet d'avoir une résistance moindre et, pour une valeur de U_c donnée, d'avoir un courant plus important donc une électrolyse plus rapide. De plus il y a moins d'énergie dissipée par effet Joule. En revanche une membrane plus fine doit être plus fragile.