

Corrigé du DM n°19 Mécanique quantique - Oxydoréduction

J'ai inséré dans le corrigé les commentaires du jury en bleu. Il est toujours intéressant de les lire pour bien comprendre ce qu'attend le correcteur. Commençons tout de suite :

1 Mécanique quantique - Centrale MP 2019

La présentation des copies est globalement satisfaisante; le jury apprécie fortement les efforts réalisés par les candidats dans ce domaine par rapport aux sessions précédentes. En revanche, les défauts de rédaction, déjà soulignés dans les rapports antérieurs, perdurent et font souvent perdre des points qui pourraient s'avérer précieux. Le jury attend des raisonnements précis et des explications concernant l'enchaînement des idées dans la résolution des questions complexes. En outre, une tautologie ne devrait jamais faire office de réponse à une question qualitative.

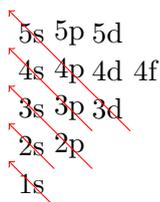
I Étude des atomes de Rydberg circulaires

Les atomes utilisés dans l'expérience sont des atomes de Rubidium dont l'électron situé sur la couche électronique la plus énergétique est excité dans un état de nombre quantique principal n très élevé. Des atomes ainsi excités sont appelés atomes de Rydberg. Si de plus le nombre quantique secondaire ℓ de l'électron excité est maximum, alors on parle d'atomes de Rydberg circulaires.

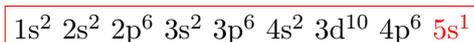
I.A. – Préliminaires

Q 1. Donner la structure électronique du Rubidium ($Z = 37$) dans son état fondamental. Entourer le ou les électron(s) de valence. À quelle famille cet élément appartient-il ?

On applique la règle de Klechkowski pour ordonner les sous-couches par ordre d'énergie croissant :



Le nombre d'électrons dans chaque sous-couche est limité par le principe de Pauli : une sous-couche ns ne peut contenir que $2 e^-$, une sous-couche np $6 e^-$ et une sous-couche nd $10 e^-$. On obtient donc :



Il n'y a qu'un seul électron de valence : le Rubidium appartient donc à la famille des alcalins.

La structure électronique est presque toujours bien transcrite. L'identification des électrons de valence dans cette structure est parfois source de confusion. Quant à la famille des alcalins, elle est souvent confondue avec celles des halogènes et souvent mal orthographiée.

Considérons un atome polyélectronique contenant Z électrons. Le noyau sera considéré comme ponctuel et fixe en O . On s'intéresse à l'électron de la couche électronique la plus énergétique que l'on repère en coordonnées sphériques. L'énergie potentielle électrostatique de cet électron est de la forme

$$U(r) = -\frac{Z(r)q}{r}$$

où l'on a posé $q = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. La fonction $Z(r)$ est positive et vérifie $Z(r \rightarrow 0) = Z$ et $Z(r \rightarrow +\infty) = 1$.

Q 2. Justifier le signe de $U(r)$.

Cela est dû au caractère attractif de la force d'interaction entre l'électron et le reste de l'atome.

Q 3. Interpréter physiquement les valeurs limites de la fonction $Z(r)$ en $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow +\infty$.

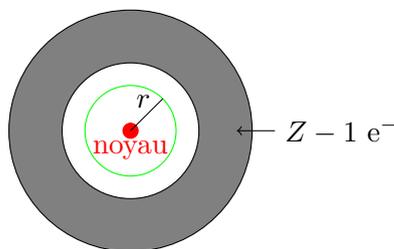
Pour l'électron de la couche électronique la plus énergétique, le reste des charges électriques de l'atome est constitué de Z protons (dans le noyau) et des $(Z - 1)$ autres électrons. La répartition de charges est à symétrie sphérique et il en est de même du champ électrique créé par le noyau et le $Z - 1$ autres électrons :

$$\vec{E}(M) = E(r) \vec{u}_r$$

Si on applique le théorème de Gauss à une sphère de rayon r , alors en notant $Q_{\text{int}}(r)$ la charge électrique à l'intérieur de cette sphère on obtient :

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{Q_{\text{int}}(r)}{\epsilon_0} \quad \text{d'où} \quad \boxed{E(r) = \frac{Q_{\text{int}}(r)}{4\pi\epsilon_0 r^2}}$$

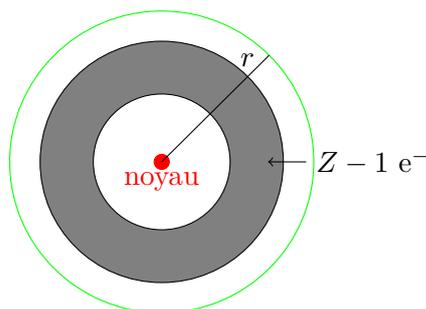
- Si $r \rightarrow 0$ alors $Q_{\text{int}}(r) \rightarrow Ze$ puisque la sphère tend à englober uniquement le noyau :



Le potentiel électrique associé est : $V(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$ et l'énergie potentielle de l'électron est alors :

$$U(r) = -eV(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \implies \boxed{Z(r \rightarrow 0) = Z}$$

- Si $r \rightarrow +\infty$, alors les $Z - 1$ autres électrons ont tendance à écranter la charge du noyau et $Q_{\text{int}}(r) \rightarrow Ze - (Z - 1)e = e$.



Le potentiel électrique associé au champ électrique $E(r)$ est : $V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$ et l'énergie potentielle de l'électron devient :

$$U(r) = -eV(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \implies \boxed{Z(r \rightarrow +\infty) = 1}$$

Seuls 17% des candidats ont répondu correctement à cette question! Une bonne partie des réponses erronées rencontrées peut sans doute être attribuée à une lecture trop superficielle de l'énoncé. De façon générale, le jury recommande de consacrer un temps suffisant aux questions qualitatives posées au début de l'épreuve car celles-ci permettent aux candidats de s'appropriier le modèle proposé.

- Q 4.** On cherche un ordre de grandeur de la taille typique a_0 de l'atome. On estime que a_0 est de la forme $a_0 = \hbar^\alpha q^\beta m_e^\gamma$ où m_e est la masse de l'électron. Établir soigneusement que $\alpha = 2$, $\beta = -1$ et $\gamma = -1$. La grandeur a_0 est appelée rayon de l'atome de Bohr, calculer sa valeur numérique.

On note L une longueur, M une masse et T un temps. Du point de vue des dimensions, l'équation donnant a_0 s'écrit :

$$L = [\text{énergie} \times \text{temps}]^\alpha \left[\frac{e^2}{\epsilon_0} \right]^\beta [m_e]^\gamma$$

En remarquant que $F = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$:

$$\left[\frac{e^2}{\epsilon_0} \right] = [\text{force} \times r^2] = N.L^2 = M.L^3.T^{-2}$$

Il vient :

$$L = M^\alpha . L^{2\alpha} . T^{-2\alpha} \times T^\alpha \times M^\beta . L^{3\beta} . T^{-2\beta} \times M^\gamma = M^{\alpha+\beta+\gamma} . L^{2\alpha+3\beta} . T^{-\alpha-2\beta}$$

d'où le système d'équations :

$$\begin{cases} \alpha + \beta + \gamma = 0 \\ 2\alpha + 3\beta = 1 \\ -\alpha - 2\beta = 0 \end{cases} \iff \begin{cases} \gamma = -\alpha - \beta \\ \beta = -1 \\ \alpha = -2\beta \end{cases}$$

d'où :

$$\boxed{\alpha = 2 ; \beta = -1 ; \gamma = -1 \text{ soit } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e q} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2} \stackrel{AN}{=} 5,25.10^{-11} \text{ m}}$$

I.B – Atomes de Rydberg

L'électron le plus énergétique de l'atome précédent est excité dans un niveau de nombre quantique $n \gg 1$ (typiquement $n \simeq 50$), le reste de l'atome étant inchangé. On étudie par la suite le comportement de cet électron dont la masse est toujours notée m_e . L'atome est isolé de son environnement extérieur.

I.B.1) Étude classique

- Q 5.** Justifier que l'énergie potentielle de l'électron est alors : $U(r) = -\frac{q}{r}$.

Il faut utiliser ses connaissances en atomistique MPSI : $n \gg 1$ donc l'électron est très éloigné du noyau et on se retrouve dans l'approximation asymptotique $r \rightarrow +\infty$, d'où $Z(r) \rightarrow 1$. On a bien :

$$\boxed{U(r) = -\frac{q}{r}}$$

- Q 6.** Démontrer que le moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}$ de cet électron est constant et en déduire que le mouvement de l'électron est plan. On introduit le repère sphérique (r, θ, φ) tel que $\vec{\mathcal{L}} = \mathcal{L} \vec{e}_z$ avec $\mathcal{L} > 0$. Le noyau est toujours à l'origine du repère. Montrer que le mouvement de l'électron est alors situé dans le plan Oxy et donner l'expression de la constante \mathcal{L} en fonction de m_e , r et $\dot{\varphi}$.

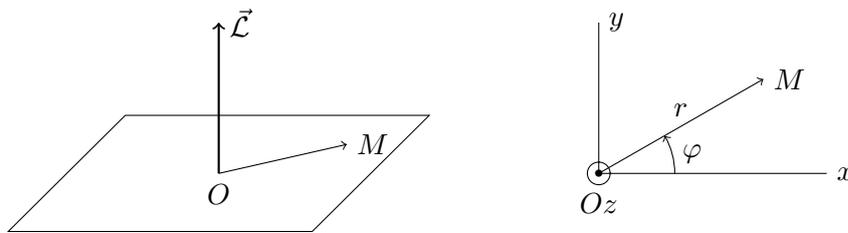
L'électron est soumis à une force centrale \vec{F} associée à $U(r)$ telle que :

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} U(r) = -\frac{dU}{dr} \vec{e}_r = -\frac{q}{r^2} \vec{e}_r$$

Son moment cinétique est constant puisque, d'après le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{\mathcal{L}}}{dt} = \overrightarrow{OM} \wedge \vec{F} = \vec{0} \quad \text{d'où} \quad \vec{\mathcal{L}} = \overrightarrow{\text{Cste}}$$

Ainsi, pour tout t , $\overrightarrow{OM} \perp \vec{\mathcal{L}}$: le vecteur position reste donc perpendiculaire à un vecteur constant. Le mouvement de M se fait donc dans le plan perpendiculaire à $\vec{\mathcal{L}}$ et contenant le point O .



Dans le plan Oxy , on a $\theta = \pi/2$ et les coordonnées (r, φ) s'identifient aux coordonnées polaires. On a donc :

$$\overrightarrow{OM} = r \vec{e}_r \quad \text{et} \quad \vec{v} = \dot{r} \vec{e}_r + r \dot{\varphi} \vec{e}_\varphi$$

d'où :

$$\vec{\mathcal{L}} = \overrightarrow{OM} \wedge m_e \vec{v} = m_e r^2 \dot{\varphi} \vec{e}_z$$

La démonstration du caractère constant de $\vec{\mathcal{L}}$ est bien réalisée. En revanche, la planéité du mouvement qui en découle est souvent affirmée sans aucun élément de justification.

- Q 7.** Que peut-on dire de l'énergie mécanique \mathcal{E}_m de l'électron ? Montrer que l'on peut mettre cette énergie mécanique sous la forme

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 + \mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$$

où l'on exprimera $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ en fonction de q , r , m_e et \mathcal{L} .

En l'absence de forces non conservatives, l'énergie mécanique est conservée.

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} m_e v^2 + U(r)$$

avec :

$$v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 = \dot{r}^2 + \frac{\mathcal{L}^2}{m_e^2 r^2}$$

ce qui entraîne :

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 + \underbrace{\frac{\mathcal{L}^2}{2 m_e r^2} - \frac{q}{r}}_{= \mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)}$$

d'où :

$$\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r) = \frac{\mathcal{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{q}{r}$$

$\mathcal{E}_{p,\text{eff}}$ est l'énergie potentielle effective (ou efficace).

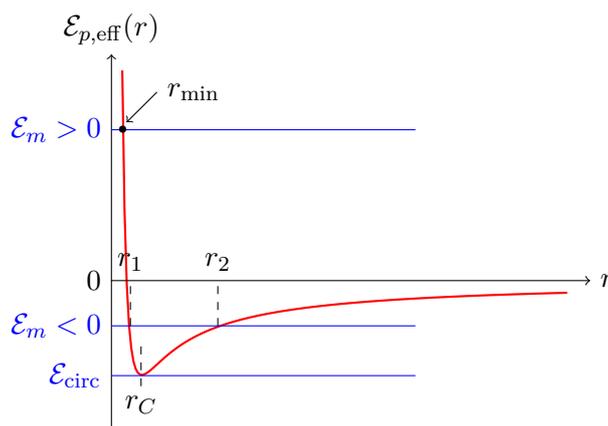
Il faut expliquer pourquoi l'énergie mécanique se conserve (quelques mots suffisent). L'expression de l'énergie potentielle effective est correcte dans plus de 70 % des copies, ce qui témoigne de la bonne assimilation de cette notion par les candidats.

- Q 8.** Justifier que, pour une trajectoire circulaire, $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ est minimale. En déduire la valeur du rayon r_C de l'électron lorsqu'il est sur une trajectoire circulaire. On exprimera r_C en fonction de \mathcal{L} , m_e et q , puis on vérifiera que $r_C = \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2} a_0$.

On sait que la zone radiale accessible à l'électron est constituée des valeurs de r telles que :

$$\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r) = \mathcal{E}_m - \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 \leq \mathcal{E}_m$$

Représentons $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ en fonction de r :



Révisons un peu le cours de MPSI. On voit donc que :

- Si $\mathcal{E}_m > 0$, la zone accessible s'étend de r_{\min} à $+\infty$: c'est un état de diffusion.
- Si $\mathcal{E}_m < 0$, la zone accessible s'étend en général de r_1 à r_2 : c'est un état lié, non circulaire.
- Un cas particulier du précédent cas est celui où \mathcal{E}_m coïncide avec le minimum de $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}$. On a alors $r_1 \rightarrow r_2 \rightarrow r_C$. La seule possibilité est une trajectoire circulaire de rayon r_C . Le rayon r_C de la trajectoire est donc solution de :

$$\frac{d\mathcal{E}_{p,\text{eff}}}{dr}(r_C) = 0 \iff -\frac{\mathcal{L}^2}{m_e r_C^3} + \frac{q}{r_C^2} = 0$$

et donc :

$$r_C = \frac{\mathcal{L}^2}{m_e q} = \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2} \times \frac{\hbar^2}{m_e q} = \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2} a_0$$

La formulation de la première partie de cette question a manifestement dérouté les candidats. Le jury attendait une argumentation faisant le lien entre le graphe de l'énergie potentielle effective, l'énergie mécanique de l'électron et les valeurs de r accessibles. Pour la détermination du rayon, certains candidats résolvent l'équation $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r_C) = 0$ au lieu de $\frac{d\mathcal{E}_{p,\text{eff}}}{dr}(r_C) = 0$.

I.B.2) Étude quantique

En physique quantique, l'état de l'électron excité dans le niveau n est décrit par la fonction d'onde $\Psi(M, t)$. Celle-ci vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi - \frac{q}{r} \Psi$$

où Δ est l'opérateur laplacien.

On cherche $\Psi(M, t)$ sous la forme d'un état stationnaire : $\Psi(M, t) = \Phi(M)\chi(t)$.

Q 9. Justifier que $\chi(t)$ est de la forme $\chi(t) = A \exp(-i\frac{\mathcal{E}t}{\hbar})$ avec A et \mathcal{E} deux constantes.

C'est une question de cours hyperclassique !! On substitue l'expression de l'état stationnaire dans l'équation de Schrödinger et on divise par $\Phi(M)\chi(t)$:

$$\underbrace{i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi}{dt}}_{\text{ne dépend que du temps}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{\Phi} \Delta \Phi - \frac{q}{r} \Phi}_{\text{ne dépend que des variables de position}}$$

Le temps et les variables de position étant indépendantes, cette égalité n'est possible que si :

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi}{dt} = \text{Cste} = a + ib$$

d'où :

$$\frac{d\chi}{dt} = \left(\frac{b}{\hbar} - i\frac{a}{\hbar} \right) \chi(t)$$

dont la solution générale est :

$$\chi(t) = A \exp\left(\frac{bt}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{at}{\hbar}\right)$$

Or la densité de probabilité $|\Psi(M, t)|^2 = |\Phi(M)|^2 |A|^2 \exp\left(\frac{2bt}{\hbar}\right)$ ne doit pas tendre vers 0, ni vers $+\infty$ lorsque $t \rightarrow +\infty$, ce qui nécessite $b = 0$. On en déduit :

$$\Psi(M, t) = \Phi(M) A \exp\left(-i\frac{at}{\hbar}\right) = \Phi(M) A \exp(-i\omega t)$$

en posant $\omega = a/\hbar$.

On voit donc que l'évolution temporelle de la fonction d'onde est sinusoïdale (harmonique) avec la pulsation ω . Selon le postulat de Planck-Einstein, l'énergie de l'électron est alors parfaitement déterminée et elle vaut :

$$\mathcal{E} = \hbar\omega = a$$

Finalement, la partie temporelle de la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\chi(t) = A \exp\left(-i\frac{\mathcal{E}t}{\hbar}\right)$$

Cette question, pourtant proche du cours, est fréquemment mal traitée. Si la majorité des candidats pense à injecter la forme de Ψ dans l'équation de Schrödinger, une part non négligeable d'entre eux ne procède pas correctement à la séparation des variables temps et espace qui permet d'aboutir à l'équation différentielle vérifiée par χ .

Q 10. Justifier sans calcul le signe de \mathcal{E} pour l'électron étudié.

\mathcal{E} est donc l'énergie de l'électron. On s'intéresse à un état lié, donc à une énergie négative (cf. discussion de la question 8.)

Le signe de l'énergie \mathcal{E} ne peut pas être justifié à partir d'une hypothétique divergence de la fonction χ lorsque $t \rightarrow \pm\infty$!

On met $\Phi(M)$ sous la forme $\Phi(M) = \frac{1}{r} u(r) Y(\theta, \varphi)$ et on admet que $u(r)$ vérifie l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{q}{r} \right) u(r) = \mathcal{E} u(r) \quad (\text{I.1})$$

où ℓ est le nombre quantique secondaire.

Q 11. Rappeler les valeurs permises pour le nombre quantique ℓ .

On se rappelle de son cours d'atomistique de MPSI dans lequel il était dit que ℓ était un entier compris entre 0 et $n-1$.

On rappelle (atomistique MPSI) qu'un électron dans un atome est caractérisé par quatre nombres quantiques : n , ℓ , m_ℓ et m_s , avec :

- $n \in \mathbb{N}^*$: nombre quantique principal.
- ℓ entier élément de $\llbracket 0, n-1 \rrbracket$: nombre quantique secondaire.
- m_ℓ entier élément de $\llbracket -\ell, +\ell \rrbracket$.
- m_s nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que l'une des deux valeurs $-1/2$ et $+1/2$.

L'intervalle des valeurs permises pour le nombre quantique ℓ est étonnamment mal connu (seuls 42 % des réponses apportées sont correctes).

Q 12. En utilisant notamment la question 7. et en procédant par identification, justifier qu'en physique quantique les valeurs possibles de \mathcal{L}^2 sont $\ell(\ell+1)\hbar^2$. Quelle est en particulier la valeur maximale que \mathcal{L}^2 peut prendre pour l'électron étudié ?

On va identifier l'énergie potentielle effective $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ obtenue à la question 7. avec le terme qui ne dépend que de r dans l'équation (I.1).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2}}_{\text{identifié à } E_{p,\text{eff}}(r)} - \frac{q}{r} \right) u(r) = \mathcal{E} u(r) \quad (\text{I.1})$$

On remarque alors que \mathcal{L}^2 peut être identifié à $\hbar^2 \ell(\ell+1)$.

En particulier, la valeur maximale de \mathcal{L}^2 est obtenue pour $\ell = n-1$:

$$\mathcal{L}_{\text{max}}^2 = (n-1)n\hbar^2$$

Q 13. Que vaut alors le rayon r_C de la trajectoire circulaire obtenue en question 8. ? On donnera le résultat en fonction de a_0 et de n pour un atome de Rydberg.

On suppose qu'on doit remplacer L^2 dans l'expression de la question 8. par ses valeurs possibles $\ell(\ell+1)\hbar^2$. On obtient :

$$r_C = \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2} a_0 = \ell(\ell+1) a_0$$

On suppose que la suite de la question concerne un atome de Rydberg circulaire (et pas un simple atome de Rydberg tout court comme le dit l'énoncé). Il faut aller chercher la définition de ce type d'atome en tout début d'énoncé (d'où la nécessité de bien lire un énoncé) : "... nombre quantique secondaire ℓ maximum ..." :

$$\ell = n - 1 \implies r_C = (n - 1)n a_0 \approx n^2 a_0$$

puisque $n \gg 1$ pour un atome de Rydberg.

Remarque :

On a ici un résultat appelé semi-classique car il mélange des concepts issus de la physique classique comme le rayon r_C de la trajectoire classique avec des concepts issus de la mécanique quantique comme les nombres quantiques ℓ ou n . Bien entendu, la seule façon vraiment rigoureuse de procéder est d'utiliser uniquement la mécanique quantique : c'est ce qui va être abordé dans les questions suivantes.

Q 14. On cherche à adimensionner l'équation (I.1). Montrer que cette équation peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{d^2}{d^2\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) u(\rho) = 0 \quad (\text{I.2})$$

en posant $\rho = r/a_0$ et $\epsilon = -\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$, avec \mathcal{E}_0 une constante que l'on exprimera en fonction de a_0 et de q . Quelle est la valeur numérique de \mathcal{E}_0 en électron-volts ?

Ah les changements de variables dans les équations différentielles ...

En théorie il faudrait définir une nouvelle fonction $v : \rho \mapsto u(a_0\rho) = (u \circ p)(\rho)$ avec $p : \rho \mapsto a_0\rho$. Ceci revient donc à écrire que $v(\rho) = u(r)$. En physique, on écrit presque toujours $u(\rho)$ à la place de $v(\rho)$.

En utilisant la règle de dérivation des applications composées, on obtient alors :

$$v'(\rho) = (u' \circ p)(\rho) \times p'(\rho) = a_0 \times (u' \circ p)(\rho)$$

puis

$$v''(\rho) = a_0 \times (u'' \circ p)(\rho) \times p'(\rho) = a_0^2 \times u''(a_0\rho) = a_0^2 \times u''(r) \quad \text{soit} \quad \frac{d^2u}{dr^2} = \frac{1}{a_0^2} \frac{d^2v}{d\rho^2}$$

On repart ensuite de l'équation (I.1) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2u}{dr^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{d^2v}{d\rho^2}$$

et

$$\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} u(r) - \frac{q}{r} u(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e a_0^2 \rho^2} v(\rho) - \frac{q}{a_0 \rho} v(\rho) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e a_0^2 \rho^2} v(\rho) - \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2 \rho} v(\rho)$$

en utilisant la question 4. qui avait donné $q = \hbar^2/(m_e a_0)$. On en déduit :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e a_0^2 \rho^2} + \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2 \rho} + \mathcal{E} \right) v(\rho) = 0$$

d'où :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + \frac{\mathcal{E}}{\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}} \right) v(\rho) = 0$$

noté $u(\rho)$
= - ϵ

On obtient bien le résultat demandé par l'énoncé, avec par identification :

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{q}{2a_0} \stackrel{AN}{=} 13,7 \text{ eV}$$

Remarque : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Le changement de variables $r \rightarrow \rho$ dans l'équation différentielle est plutôt bien réalisé. Le jury a rencontré quelques erreurs de conversion d'unités lors de l'évaluation numérique de \mathcal{E}_0 .

I.C – Atomes de Rydberg circulaires

L'électron le plus énergétique est maintenant placé dans un état de nombre quantique principal $n \gg 1$ et de nombre quantique secondaire ℓ maximum. Sa fonction d'onde spatiale est

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = A(n) \left(-\frac{r}{a_0} \sin \theta e^{i\varphi} \right)^{n-1} \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right)$$

avec $A(n)$ une constante réelle positive de normalisation.

Q 15. Exprimer la probabilité dP de trouver l'électron entre r et $r + dr$, quels que soient θ et φ . On ne cherchera pas à calculer les éventuelles intégrales.

On a donc :

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = A(n) \left(-\frac{r}{a_0} \sin \theta \right)^{n-1} e^{i(n-1)\varphi} \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) \quad \text{et} \quad \Psi(M, t) = \Phi(r, \theta, \varphi) \exp\left(-i \frac{\mathcal{E}t}{\hbar}\right)$$

La probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume $d\tau = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ est :

$$|\Psi(M, t)|^2 d\tau = |A(n)|^2 \left(-\frac{r}{a_0} \right)^{2(n-1)} (\sin \theta)^{2(n-1)} \exp\left(\frac{-2r}{na_0}\right) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

On obtient la probabilité demandée en intégrant sur les angles, θ variant de 0 à π et φ variant de 0 à 2π .

$$dP = 2\pi |A(n)|^2 \left(-\frac{r}{a_0} \right)^{2(n-1)} r^2 \exp\left(\frac{-2r}{na_0}\right) dr \underbrace{\int_0^\pi (\sin \theta)^{2(n-1)} \sin \theta d\theta}_{\text{constante notée } C}$$

d'où, en regroupant un peu :

$$dP = 2\pi |A(n)|^2 C a_0^2 \left(\frac{r}{a_0} \right)^{2n} \exp\left(\frac{-2r}{na_0}\right) dr$$

Certains candidats semblent ignorer que la densité de probabilité de présence de l'électron est donnée par $|\Psi|^2$.

- Q 16.** Montrer que la densité de probabilité $\frac{dP}{dr}$ est maximale pour le rayon $r_{\max} = n^2 a_0$. Commenter ce résultat.

On dérive la densité de probabilité pour trouver son maximum (en fait son extremum mais on admet que c'est un maximum) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dr}\right)' &= \text{Cste} \times \exp\left(\frac{-2r}{na_0}\right) \times \left(\frac{2n r^{2n-1}}{a_0^{2n}} - \frac{2}{na_0} r^{2n}\right) \\ &= 2 \text{Cste} \times \exp\left(\frac{-2r}{na_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n} \left(\frac{n}{r} - \frac{1}{na_0}\right) \end{aligned}$$

On a donc :

$$\left(\frac{dP}{dr}\right)' = 0 \iff r = n^2 a_0$$

On admet que c'est un maximum.

On retrouve la valeur obtenue par le raisonnement semi classique de la question **13.** De plus, on confirme que plus n est grand, plus la probabilité de trouver l'électron loin du noyau est importante.

- Q 17.** Faire l'application numérique pour $n = 50$. Pourquoi qualifie-t-on les atomes de Rydberg circulaires d'atomes géants ?

A.N. : $r_{\max} = 130 \text{ nm}$ \gg taille usuelle d'un atome qui est de l'ordre de quelques dixièmes de nm. On a bien un atome géant !

L'application numérique est correcte pour deux tiers des candidats ayant proposé une valeur. L'interprétation physique du résultat laisse parfois à désirer : on ne peut pas répondre correctement à la question "Pourquoi qualifie-t-on les atomes de Rydberg circulaires d'atomes géants ?" sans faire une comparaison explicite avec la taille d'un atome usuel.

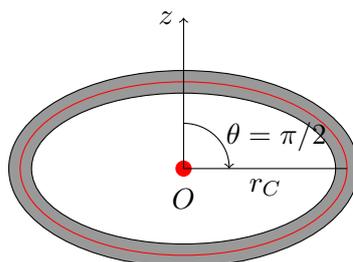
L'expression de la fonction d'onde (non demandée) permettrait en outre de montrer que la probabilité de présence est maximale dans la direction $\theta = \pi/2$. On admet également que la dispersion relative de r et la dispersion de θ sont de l'ordre de $\frac{\Delta r}{r} \simeq \Delta\theta \simeq \frac{1}{\sqrt{2n}}$.

- Q 18.** Pourquoi peut-on dire que le comportement de l'électron excité de l'atome de Rydberg circulaire est classique ?

Les valeurs numériques des indéterminations quantiques sont donc :

$$\frac{\Delta r}{r} \simeq \Delta\theta \approx 0,1$$

Elles sont petites (bien que pas extrêmement petites). L'électron est donc plutôt localisé en $r \approx r_C$ et en $\theta \approx \pi/2$. La zone de présence de l'électron avec une probabilité forte entoure précisément la trajectoire classique circulaire.



Cette question a été mal comprise par certains candidats, qui évoquent le caractère non relativiste de l'électron ou qui cherchent à montrer que la relation d'indétermination de Heisenberg n'est pas vérifiée! Le jury attendait des candidats qu'ils expliquent que l'électron étudié a une très forte probabilité de présence au voisinage de l'orbite classique caractérisée dans la sous-partie I.B.

Q 19. Donner, à partir de la forme de la fonction d'onde (I.3), l'expression de $u(\rho)$ pour l'électron le plus énergétique dans un atome de Rydberg circulaire, à un facteur multiplicatif constant près. En déduire l'expression de ϵ puis de \mathcal{E} pour l'électron dans un tel état. Commenter ce résultat.

On sait que :

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y(\theta, \varphi) = A(n)(-1)^{n-1} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) (\sin \theta e^{i\varphi})^{n-1}$$

ce qui permet d'identifier la partie radiale (à une constante multiplicative près) :

$$\frac{u(r)}{r} = \text{Cste} \times \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \implies u(r) = \text{Cste} a_0 \frac{r}{a_0} \times \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$$

d'où en adimensionnant avec $\rho = r/a_0$ et en renommant $u(\rho)$ la fonction :

$$u(\rho) = \text{Cste}' \rho^n \exp\left(-\frac{\rho}{n}\right)$$

On réinjecte ensuite cette expression dans l'équation différentielle (I.2), en n'oubliant pas de faire $\ell = n - 1$ puisqu'on s'intéresse à l'électron avec ℓ maximum :

$$\frac{du}{d\rho} = \text{Cste}' \exp\left(-\frac{\rho}{n}\right) \left(n\rho^{n-1} - \frac{\rho^n}{n}\right)$$

et (tous calculs faits) :

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \text{Cste}' \exp\left(-\frac{\rho}{n}\right) \left(n(n-1)\rho^{n-2} - 2\rho^{n-1} + \frac{\rho^n}{n^2}\right)$$

On substitue dans (I.2) et on simplifie l'exponentielle :

$$\left(n(n-1)\rho^{n-2} - 2\rho^{n-1} + \frac{\rho^n}{n^2} - n(n-1)\rho^{n-2} + 2\rho^{n-1} - \epsilon\rho^n\right) = 0$$

d'où :

$$\frac{\rho^n}{n^2} - \epsilon\rho^n = 0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\epsilon = \frac{1}{n^2}}$$

donc :

$$\boxed{\mathcal{E} = -\mathcal{E}_0 \epsilon = -\frac{\mathcal{E}_0}{n^2}}$$

On retrouve une expression analogue à l'énergie de l'atome d'hydrogène telle qu'elle a été présentée dans le cours d'atomistique de MPSI. Ceci est cohérent car "vu de loin", le noyau et les $Z - 1$ autres électrons forment un bloc de charge électrique $+e$, identique à ce que serait un simple proton dans le noyau H.

Les candidats ont généralement réussi à exprimer correctement la fonction $u(\rho)$. L'obtention de l'expression de ϵ , puis de l'énergie \mathcal{E} , s'avère plus délicate : les erreurs de calcul lors de l'injection de $u(\rho)$ dans l'équation (I.2) sont très fréquentes.

- Q 20.** Calculer la fréquence ν_{at} du photon correspondant à la transition entre les états $\mathcal{E}_{n=50}$ et $\mathcal{E}_{n=51}$. Dans quel domaine des ondes électromagnétiques se situe-t-il ?

D'après la relation de Bohr :

$$\mathcal{E}_{n=51} - \mathcal{E}_{n=50} = h\nu_{at} \quad \text{d'où} \quad \nu_{at} = \frac{\mathcal{E}_{n=51} - \mathcal{E}_{n=50}}{h} \stackrel{AN}{=} 5,13 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

Ce sont des hyperfréquences (fréquences en dessous de l'infrarouge).

I.D – Détection des atomes de Rydberg circulaires

On se reportera aux différents documents de l'annexe pour traiter cette sous-partie qui est indépendante des résultats précédents.

- Q 21.** Considérons tout d'abord un atome d'hydrogène dans son état fondamental. L'électron est à une distance moyenne du noyau de l'ordre de 10^{-10} m. Donner l'ordre de grandeur de la norme du champ électrique créé par le proton au niveau de l'électron. Justifier pourquoi on peut, en ordre de grandeur, assimiler la valeur de ce champ électrique à celle du champ d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Le proton situé en O crée un champ électrique à la distance r égal à :

$$\vec{E}(M) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{e}_r}{r^2} \quad \text{d'où} \quad \|\vec{E}(M)\| = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \stackrel{AN}{=} 1.10^{11} \text{ V.m}^{-1}$$

C'est en ordre de grandeur la valeur du champ électrique à exercer sur l'électron en sens inverse du sens attractif pour pouvoir le libérer du noyau. En effet, la force à exercer sur l'électron pour le libérer du noyau peut s'écrire $\vec{F}_{\text{ionis}} = -e \vec{E}_{\text{ionis}}$, où \vec{E}_{ionis} est le champ électrique d'ionisation. Cette force doit être en norme supérieure à la force électrique d'attraction $\vec{F}_{\text{attract}} = -e \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$. On en déduit que :

$$E_{\text{ionis}} \geq \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$$

Que de confusions entre les notions de champ électrique, de potentiel électrique ou encore de force électrostatique ! Il en découle de nombreuses erreurs sur l'unité du champ E recherché ; le jury rappelle qu'une valeur numérique - même juste - accompagnée d'une unité incorrecte est systématiquement considérée comme fautive. Par ailleurs, lorsque l'énoncé demande d'évaluer un ordre de grandeur, le résultat doit être exprimé avec un unique chiffre significatif.

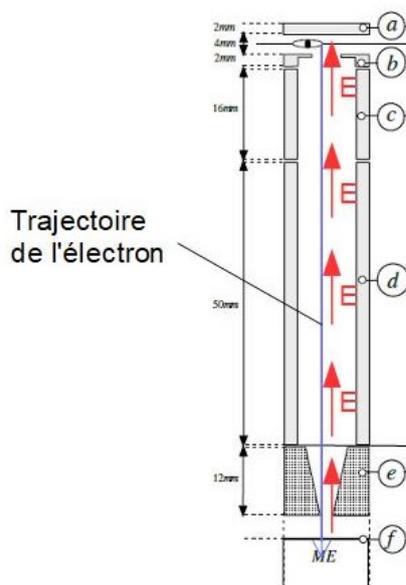
- Q 22.** On assimile l'état de Rydberg circulaire n à un atome d'hydrogène dont l'électron est excité dans le niveau $n \gg 1$. On s'intéresse aux trois états de Rydberg circulaires $n = 50$, $n = 51$ et $n = 52$. Une approche théorique non détaillée ici permet de calculer les champs d'ionisation des trois états précédents. Ces champs sont dans le désordre, en unités du système international, $1,48 \times 10^4$, $1,36 \times 10^4$ et $1,60 \times 10^4$. Attribuer à chaque n son champ d'ionisation en justifiant succinctement.

Plus n est grand, plus l'électron est loin du noyau et plus il est facile de l'arracher à l'attraction nucléaire : le champ électrique d'ionisation doit donc diminuer lorsque n augmente. On aura donc :

| n | 50 | 51 | 52 |
|----------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $E_{\text{ionis}} \text{ (V.m}^{-1}\text{)}$ | $1,60 \cdot 10^4$ | $1,48 \cdot 10^4$ | $1,36 \cdot 10^4$ |

- Q 23.** Classer les potentiels V_a, V_b, V_c, V_d, V_e et V_f des différentes électrodes de la figure 11 dans l'ordre croissant en justifiant.

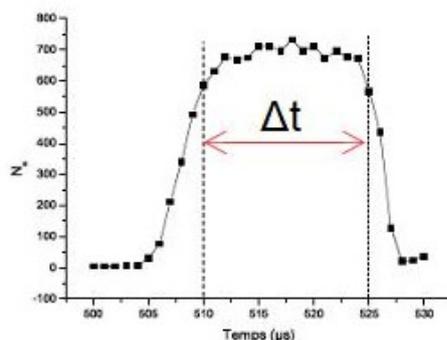
Du trajet de l'électron on déduit le sens du champ électrique \vec{E} car la force $\vec{F} = -e\vec{E}$ est opposée à \vec{E} .



Or \vec{E} est dirigé dans le sens des potentiels décroissants car $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$, ce qui impose l'ordre suivant :

$$V_f > V_e > V_d > V_c > V_b > V_a$$

- Q 24.** Estimer la vitesse des atomes de Rydberg dans la zone d'ionisation à l'aide du protocole 1.



La durée Δt durant laquelle les atomes passent devant le diaphragme est de l'ordre de $\Delta t = 15 \mu\text{s}$. Or le diaphragme a un diamètre $d = 6 \text{ mm}$, ce qui correspond à une vitesse :

$$v_{\text{at}} = \frac{d}{\Delta t} \approx 3,7 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-1}$$

donc de l'ordre de 400 m.s^{-1} .

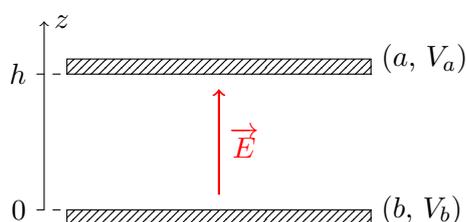
Il fallait exploiter correctement la figure 12 du document annexe et comprendre que la largeur de la courbe correspond au temps de passage au-dessus du diaphragme, dont le diamètre vaut 6 mm .

- Q 25.** Dans le protocole 2, la variation de $V_a(t)$ suit une loi affine : $V_a(t) = V_b + K(t - t_0)$ avec $V_b = 32$ volt le potentiel de l'électrode b, t_0 l'instant initial de déclenchement de la variation de $V_a(t)$ et K une constante. Déterminer l'instant de déclenchement t_0 de la rampe et sa pente K permettant d'observer les deux signaux d'ionisations sélectives de la figure 13 de l'annexe.

D'après la description du phénomène d'ionisation et la figure 10, le champ critique d'ionisation E_c est atteint au sommet du pic. On note $E_{c,50} = 1,60 \cdot 10^4 \text{ V.m}^{-1}$ et $E_{c,51} = 1,48 \cdot 10^4 \text{ V.m}^{-1}$ les champs critiques correspondant à des atomes dans les états de Rydberg $n = 50$ et $n = 51$ respectivement. Compte-tenu de la question **22**. On a :

$$E_{c,51} < E_{c,50}$$

Ces champs électriques sont créés par le condensateur plan formé des électrodes (a) et (b).



On sait que le champ électrique dans un condensateur plan (idéal) est uniforme (cours MP) et si on suppose que le temps caractéristique de variation de \vec{E} est suffisamment grand (ARQS) pour qu'on puisse appliquer les lois de l'électrostatique, on aura :

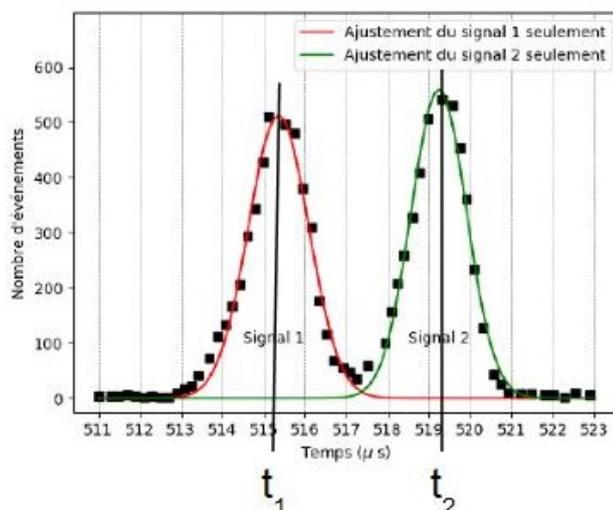
$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -\frac{dV}{dz} \vec{e}_z \implies V(z) = -Ez + V_b$$

Comme $V(h) = V_a(t)$ on aura :

$$E(t) = \frac{V_b - V_a(t)}{h} = -\frac{K}{h} (t - t_0)$$

On doit avoir $K < 0$ si on veut $E(t) > 0$. D'autre part, l'énoncé indique que $h = 4$ mm.

Le champ critique $E_{c,51}$ est atteint à l'instant t_1 et $E_{c,50}$ à l'instant $t_2 > t_1$, représentés sur la figure ci-dessous :



Ces deux instants t_1 et t_2 correspondent aux maxima des deux gaussiennes. On a donc :

$$t_1 = b_1 = 515,4 \mu\text{s} \quad \text{et} \quad t_2 = b_2 = 519,2 \mu\text{s}$$

On en déduit le système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} E_{c,51} = -\frac{K}{h} (t_1 - t_0) \\ E_{c,50} = -\frac{K}{h} (t_2 - t_0) \end{cases}$$

On résout :

$$\frac{E_{c,50}}{E_{c,51}} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \implies (t_2 - t_0) E_{c,51} = (t_1 - t_0) E_{c,50}$$

donc :

$$t_0 = \frac{t_2 E_{c,51} - t_1 E_{c,50}}{E_{c,51} - E_{c,50}} \stackrel{AN}{=} 469 \mu\text{s}$$

puis :

$$K = -\frac{h E_{c,51}}{t_1 - t_0} \stackrel{AN}{=} -1,26 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les candidats qui l'ont abordée ont souvent bien, voire très bien, traité cette question. Félicitations à eux !

Q 26. Quel problème pourrait-on rencontrer si l'on choisissait une variation de $V_a(t)$ plus rapide ? Et plus lente ?

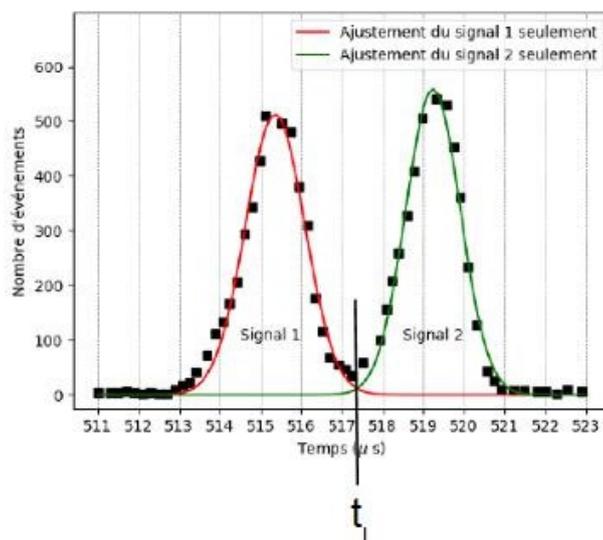
D'après la question **24.**, il faut que $510 < t_1 < 525$ (en μs) et idem pour t_2 : $510 < t_2 < 525$ (en μs). Comme l'instant initial de déclenchement de la rampe $V_a(t)$ est $t_0 = 469 \mu\text{s}$:

- Si la variation de V_a est trop rapide, les atomes de $n = 51$ peuvent être ionisés avant de passer au dessus du diaphragme.
- Si la variation de V_a est trop lente, les atomes de $n = 50$ peuvent être ionisés après être passés au dessus du diaphragme.
- En outre, même si les deux types d'atomes passent encore au dessus du diaphragme, une variation plus rapide risque de rapprocher t_1 et t_2 et les deux pics vont se recouvrir \rightarrow plus difficile de les séparer et de détecter les deux maxima.

Les réponses apportées sont généralement pertinentes, même de la part de candidats qui n'ont pas traité la question précédente.

Q 27. Quelle valeur faut-il prendre pour t_l , défini dans le paragraphe "Principe de la détection" à la fin de l'annexe ? Quelle(s) cause(s) expérimentale(s) pourraient fausser l'attribution de l'électron détecté au bon état de Rydberg ?

On peut proposer : $t_l \approx 517,4 \mu\text{s}$.



Les sources d'erreur sont :

- On voit qu'il y a un léger recouvrement des pics : des atomes $n = 50$ peuvent être ionisés avant t_l et des atomes $n = 51$ après.
- Le temps de trajet des électrons de l'atome au détecteur peut varier d'un électron à l'autre (en fonction de sa vitesse initiale).

2 Oxydoréduction - centrale MP 2015

Le jury rappelle qu'une épreuve écrite constitue également un acte de communication dont le correcteur est la cible ; il doit se faire dans un français correct sans faute de grammaire ou d'orthographe, avec une présentation soignée. Nous conseillons aux candidats de lire l'intégralité de chaque partie avant de commencer la rédaction des réponses afin que la logique d'ensemble, la progression et l'aboutissement soient perçus d'emblée, quitte à ne pas tout aborder. Les notions au programme deviennent alors des outils en vue d'une résolution de problème.

II.C – Modélisation de la corrosion

II.C.1) État de surface des métaux

L'aluminium est susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation (R5) :



L'aluminium solide $\text{Al}_{(s)}$ et l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ sont non miscibles et forment des phases condensées pures.

- a) À partir des données numériques figurant à la fin de l'énoncé, déterminer les valeurs, à 298 K, des grandeurs thermodynamiques standard associées à l'équation de réaction (R5) : enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction.

Associer un commentaire physique au signe de chacune de ces trois grandeurs.

On calcule $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ en utilisant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2 \Delta_f H^0(\text{Al}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{O}_2) = -1700 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

La réaction est donc fortement exothermique dans le sens direct.

On calcule l'entropie standard de cette réaction en utilisant sa définition :

$$\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = S_m^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2 S_m^0(\text{Al}) - \frac{3}{2} S_m^0(\text{O}_2) = -310,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

Il y a une diminution du désordre dans le sens direct, ce qui est normal puisque 3/2 mol de gaz disparaissent.

On en déduit que :

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - 298 \times \Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -1607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

ce qui montre que la constante d'équilibre $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$ est supérieure à 1

Le calcul des constantes thermodynamiques est souvent réussi, signe de maîtrise des définitions, en revanche, les interprétations des signes, donc de leur sens, le sont moins.

- b) *Montrer que la réaction (R5) se produit spontanément dans l'air ambiant. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.*

On suppose que les trois espèces intervenant dans (R5) coexistent et on se rappelle que dans l'air la pression partielle de $\text{O}_{2(g)}$ vaut 0,2 bar (1/5 de O_2 et 4/5 N_2 en moles). De plus, les activités des solides valent 1 puisque, selon l'énoncé, ils ne sont pas miscibles. On a donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^0(298 \text{ K}) + R \times 298 \ln \left(\frac{a(\text{Al}_2\text{O}_3)}{a(\text{Al})^2 a(\text{O}_2)^{3/2}} \right) \\ &= \Delta_r G^0(298 \text{ K}) + R \times 298 \ln \left(\frac{P^0}{P(\text{O}_2)} \right)^{3/2} = -1601 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

Ainsi, la réaction se fait spontanément dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.

Remarque :

On peut aussi comparer K^0 avec le quotient réactionnel initiale Q_I .

C'est l'utilisation de l'enthalpie libre de réaction, et non de l'enthalpie libre standard, qui permet de juger de l'oxydation de l'aluminium à l'air. Un raisonnement sur K^0 et Q , calculés, a été également accepté.

- c) *La température et la pression ont-elles un effet sur l'avancement de cette transformation ? Si oui, indiquer et justifier l'effet attendu.*
- Comme $\Delta_r H^0 < 0$, la loi de Van't Hoff indique que toute augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens indirect \leftarrow .
 - La loi de Le Châtelier indique que toute augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, c'est à dire dans le sens direct \rightarrow .

Cependant, la variance de cet équilibre est $v = N - R$, avec N le nombre de facteurs d'équilibre : T, p d'où $N = 2$ (toutes les fractions molaires valent 1 puisque les espèces

sont seules dans leurs phases) et R le nombre de relations (LAM) donc $R = 1$. On a donc :

$$v = 2 - 1 = 1$$

Ainsi, on ne peut fixer qu'un seul facteur d'équilibre : T ou p . Si on impose les deux, on obtient une rupture d'équilibre.

Pratiquement aucune discussion de la variance ou/et de la rupture d'équilibre concernant l'influence de T et p .

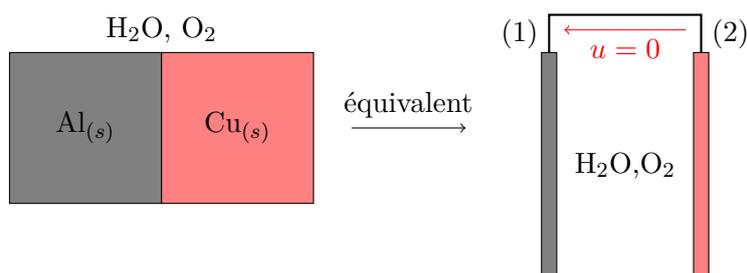
On admet par analogie que la surface du cuivre est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O .

II.C.2) Corrosion galvanique

Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu ($Cu_{(s)}$, $Al_{(s)}$, $H_2O_{(l)}$ et $O_{2(aq)}$) ont été représentées figure 19.

Ces courbes permettent-elles de justifier la corrosion de l'aluminium ? Si oui, identifier le métal jouant le rôle d'anode et celui jouant le rôle de cathode.

On doit supposer dans cette question qu'il n'y a pas de couche d'oxyde entourant les métaux. On a donc un bloc d'aluminium $Al_{(s)}$ en contact direct avec un bloc de cuivre $Cu_{(s)}$, le tout plongé dans une solution aqueuse.

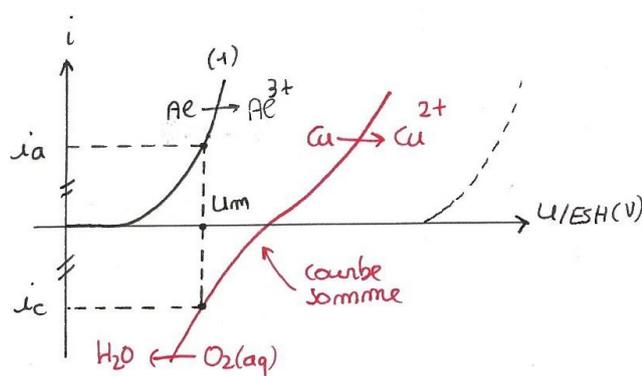


- On obtient une (micro) pile en court-circuit : $u = 0$. Comme on néglige toujours la résistance dans ce cas (cf cours corrosion), cela se traduit par :

$$u = u_{/ESH}^{(1)} - u_{/ESH}^{(2)} = 0 \iff u_{/ESH}^{(1)} = u_{/ESH}^{(2)} = u_m \quad (a)$$

où u_m est le potentiel mixte.

- Ensuite, l'énoncé donne la courbe intensité potentiel de $H_2O \rightarrow O_2$ la branche anodique. On rappelle que cette courbe est tracée **pour une électrode donnée**, c'est à dire **un métal donné** → l'énoncé suppose implicitement que cette courbe est la même (mêmes surtensions anodique) si le métal est $Al_{(s)}$ ou $Cu_{(s)}$.
 - Pour l'électrode Al : il faut sommer les courbes des couples Al^{3+}/Al , O_2/H_2O car compétition de ces deux réactions sur le métal Al.
 - Même chose pour l'électrode Cu : il faut sommer les courbes des couples Cu^{2+}/Cu , O_2/H_2O et O_2/OH^- (en plus) car compétition de ces trois réactions sur le métal Cu.
 - On constate que la courbe anodique $H_2O \rightarrow O_2$ n'apparaît plus car "elle est trop loin" (elle n'apparaît qu'aux très fortes intensités). On obtient donc :



- Enfin, comme anode et cathode sont reliées par un fil, on a : $i_a = -i_c$ (b). On cherche donc le point de fonctionnement qui permet de réaliser simultanément (a) et (b). La seule possibilité est donc :

- Anode : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$
- Cathode : $\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{OH}^-$

La corrosion de l'aluminium est donc bien justifiée.

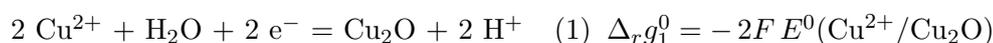
Les réponses ne montrant pas clairement comment les courbes intensité-potential sont utilisées pour conclure n'ont pas été validées. La manière la plus claire et convaincante de répondre consiste sans doute à reproduire sommairement les courbes sur la copie puis à y indiquer le potentiel mixte et l'intensité.

II.C.3) Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

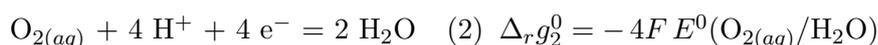
On admet que la formation d'ions Al^{3+} dans la crevasse entraîne une acidification locale du milieu. Par ailleurs, le caractère confiné de la zone empêche toute modération de l'acidification par la migration de bases issues de l'extérieur de la cavité.

- a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$.

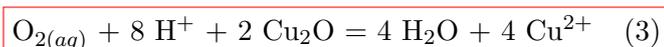
On écrit les demi-équations électroniques associées à chaque couple et on les équilibre en milieu acide :



et



On élimine ensuite les électrons (on va mettre O_2 en réactif pour anticiper la question suivante) :



- b) En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+} .

On va calculer la constante d'équilibre de l'équation-bilan précédente. Par le théorème des combinaisons linéaires d'équations bilans, on constate que (3) = (2) - 2 × (1), d'où :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - 2 \Delta_r G_1^0 = 4F (E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) - E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})) \stackrel{AN}{=} -343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où :

$$K_3^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) = 1,65 \cdot 10^{60} \gg 1$$

Ainsi, à 25°C, cette réaction est totale : sauf problème de cinétique (vitesse de réaction trop lente par exemple), l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+} et la dissolution de la couche d'oxyde de cuivre Cu_2O .

II.C4) Redéposition du cuivre

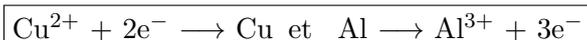
Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites figure 20. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

Question très déroutante ... on ne voit pas à priori en quoi ces courbes intensité - potentiel peuvent servir et on ne peut pas trouver ici de potentiel mixte u_m .

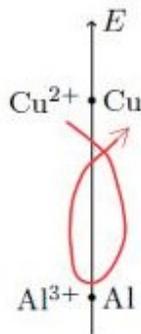
Ce qu'on peut dire est que les deux espèces Ox et Réd des deux couples sont présentes et que les deux couples sont rapides (pas de surtensions). On en déduit que le point d'annulation du courant est le potentiel de Nernst de chaque couple et il s'ensuit que :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$$

dans les conditions de l'expérience de corrosion. Dans ces conditions, la réaction spontanée est :



En effet, on peut penser à ce qui se passe dans une pile où Cu serait le pôle + et Al le pôle - ou bien à la règle de thermodynamique rédox suivante (règle du gamma, voir le cours) :



L'équation bilan de la réaction spontanée est donc (on élimine les électrons) :



II.C5) Protection contre la corrosion

La couche d'alumine Al_2O_3 constitue une barrière naturelle contre la corrosion mais il est d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La figure 21 reproduit la courbe courant surfacique (I) - potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

- a) Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).

On a vu cette allure de courbe dans le cours, lorsqu'il y a une **passivation du métal**.

Phase a : on observe tout d'abord l'oxydation de l'aluminium en ions aluminium $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ et un courant anodique important.

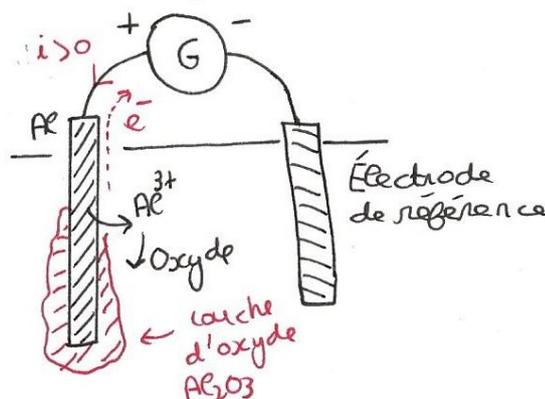
Phase b : on observe un phénomène de passivation ; une fois l'ion aluminium formé en quantité suffisante, le précipité de $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ se forme et passive la plaque d'aluminium ce qui entraîne une chute brutale de l'intensité de corrosion.

Phase c : l'intensité résiduelle s'explique peut-être par une passivation imparfaite avec une couche d'alumine légèrement perméable.

Le terme de passivation est rarement employé pour décrire le phénomène se déroulant dans la phase (c).

- b) Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.

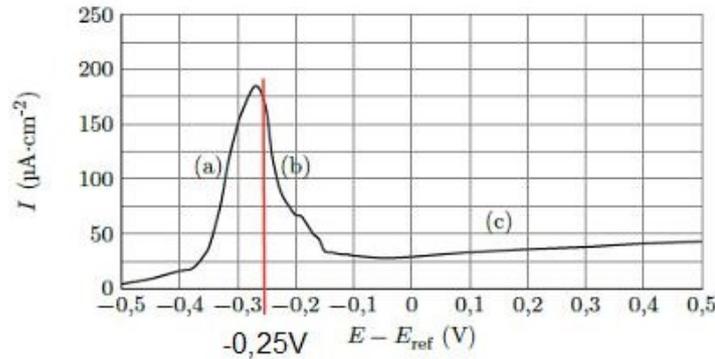
Il faut provoquer l'oxydation de Al en Al^{3+} (qui donnera ensuite Al_2O_3) : c'est donc l'anode et il faut relier la pièce d'aluminium au pôle + du générateur.



Un schéma est demandé à cette question pour indiquer la polarité. Il faut éviter la confusion entre pile et électrolyseur.

- c) En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25$ V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

Pour un potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25$ V par rapport à l'électrode de référence, on mesure une densité de courant $j = 175 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.



La réaction d'oxydation s'écrit (on élimine directement les ions Al^{3+} au profit de Al_2O_3) :



L'idée consiste à exprimer de deux manières la masse déposée :

- d'une part, en appelant S la section de la plaque et e l'épaisseur d'alumine déposée :

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times S e = d \rho(\text{eau}) \times S e$$

où d est la densité de Al_2O_3 et $\rho(\text{eau}) = 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau liquide.

- d'autre part, en notant T la durée de l'expérience, le nombre de moles d'électrons transférés est :

$$n_e = \frac{jS \times T}{F}$$

ce qui correspond à l'apparition de :

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_e}{6} = \frac{jS \times T}{6F}$$

moles de Al_2O_3 , donc à une masse :

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_e}{6} = \frac{jS \times T}{6F} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

On identifie les deux expressions, la surface S se simplifie et on trouve :

$$e = \frac{jT M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{6F d \rho(\text{eau})} = \frac{175 \cdot 10^{-6} \times 10^4 \times 3600 \times (2 \times 27 + 3 \times 16)}{6 \times 96500 \times 4 \times 10^3} = 0,28 \mu\text{m}$$