

DS n°6 (CCINP)
(Samedi 4 février 2023 – Durée 4 h)

1 Production du dihydrogène

Le di-hydrogène peut être produit à partir d'un hydrocarbure très courant : le méthane. L'équation de la réaction mise en jeu est :



On donne à 298 K les grandeurs de formation :

Espèces	CO	H ₂ O	CH ₄	H ₂
$\Delta_f G^0$ en kJ.mol ⁻¹	-137,2	-228,6	-50,3	
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol ⁻¹	-110,5	-241,8	-74,4	

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Définir la grandeur de formation $\Delta_f H^0$. Quelle est sa valeur pour H₂(g) ?
2. Dans le cas général, calculer la variance de cet équilibre. Que devient cette variance en partant d'un mélange équimolaire de CH₄ et H₂O ?
3. Calculer à 298 K les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ associées à cette équation - bilan. Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^0$?
4. Étudier qualitativement l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement en di-hydrogène. On justifiera les réponses.

La réaction est réalisée à la température de 1223 K et sous une pression constante $P = 10$ bar. Dans toute la suite, on se placera dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendantes de la température.

5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K^0 à 1223 K.
6. On part d'un mélange équimolaire de CH₄ et H₂O : n_0 moles de CH₄ et n_0 moles de H₂O. Le taux de conversion α du méthane est la proportion de méthane transformé à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_{\text{éq}}(\text{CH}_4)}{n_0}$$

Établir la relation entre α et la constante d'équilibre K^0 . En déduire que $\alpha \approx 0,62$.

7. Calculer les pressions partielles (toujours en partant d'un mélange équimolaire de CH₄ et H₂O).

L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité d'eau dn.

8. Déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

En réalité, l'équilibre chimique précédent s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :



La pression totale demeurant égale à 10 bar, on peut considérer que cet équilibre ne modifie pas de façon sensible les quantités de matière et donc les pressions partielles en CO, H₂ et H₂O établies à la question 7. Le mélange gazeux obtenu contient alors des traces de dioxyde de carbone.

On mesure la pression partielle en CO_2 à l'équilibre : $P(\text{CO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-2}$ bar

Un problème lié aux impuretés gazeuses du mélange est que du carbone solide est susceptible de se déposer sur les parois, selon deux réactions :

- Équilibre de Boudouard : $2 \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{graphite})}$ [3] pour lequel : $\Delta_r G^0(T) = -172,5 + 0,176 T$ (kJ.mol⁻¹);
- Réaction directe de craquage du méthane : $\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_{(\text{graphite})} + 2 \text{H}_{2(g)}$ [4] pour laquelle : $\Delta_r G^0(T) = 74,4 - 0,081 T$ (kJ.mol⁻¹).

9. Écrire, puis calculer les enthalpies libres de réaction $\Delta_r G_3$ et $\Delta_r G_4$ de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression qu'aux questions 6. et 7., en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.
10. Étudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

Masses molaires en g.mol⁻¹ : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$ et $M(\text{O}) = 16$.

2 Communication avec un satellite relais

Afin de lutter contre les cyberattaques, mais surtout de profiter d'un refroidissement optimal et « gratuit », une start-up californienne projette de stocker des données dans des satellites en orbite à basse altitude autour de la Terre. Le projet prévoit la mise en orbite de 10 satellites en tout.

Après avoir étudié l'énergie thermique libérée lors du stockage de données, on montre dans une partie non traitée ici que la communication directe avec des satellites à basse altitude (comme l'ISS) est impossible car le temps pendant lequel ceux-ci sont visibles dans le ciel est beaucoup trop court pour réaliser les transferts de données.

On envisage donc l'utilisation de satellite relais à haute altitude (en orbite géostationnaire par exemple).

Vis-à-vis de la propagation des ondes électromagnétiques, les premières couches de l'atmosphère peuvent être assimilées au vide. À partir de 80 km d'altitude, dans l'ionosphère, il y a présence d'un gaz ionisé, très dilué, appelé plasma. Le vide et le plasma ont pour permittivité diélectrique ε_0 et pour perméabilité magnétique μ_0 .

II.B.1) Propagation dans le vide

L'onde de communication envoyée depuis la surface de la Terre vers le satellite est supposée plane, progressive selon l'axe (Ox) et harmonique de pulsation ω et de vecteur d'onde $k\vec{u}_x$. En notation complexe, son champ électrique s'écrit

$$\vec{E}(M, t) = E_0 \exp(i(\omega t - kx)) \vec{u}_y$$

où $i^2 = -1$ et E_0 est un nombre qui peut être supposé réel grâce à un choix judicieux de l'origine des temps.

Q 16. Rappeler les équations de Maxwell dans le vide et établir l'équation de propagation du champ électrique dans le vide, en l'absence de charge et de courant.

Q 17. Établir la relation de dispersion de l'onde de champ électrique complexe $\vec{E}(M, t)$ dans le vide. Le vide est-il un milieu dispersif ?

Q 18. Déterminer, en notation complexe, le champ magnétique $\vec{B}(M, t)$ associé au champ électrique $\vec{E}(M, t)$.

II.B.2) Propagation dans le plasma

L'onde de communication doit ensuite traverser l'ionosphère. Le plasma ionosphérique se caractérise par une densité volumique d'électrons libres n_e de charge $-e$, de masse m_e , et une densité volumique de cations $n_c = n_e$ de charge $+e$, de masse m_c ; l'ensemble est donc localement neutre. L'onde étudiée est maintenant notée

$$\vec{E}(M, t) = E_0 \exp(i(\omega t - \underline{k}x)) \vec{u}_y$$

où on pose $\underline{k} = k' + i k''$. On considère que $n_e, n_c, E_0, \omega, k'$ et k'' sont réels, uniformes et constants. De plus, on s'intéresse uniquement à la situation où $k' \geq 0$ et $k'' \leq 0$.

Dans le plasma, les électrons et les ions sont soumis à la force de Lorentz due aux champs électrique et magnétique de l'onde. On négligera toute autre action et on supposera, en outre, que les particules possèdent des vitesses très petites devant c .

Q 19. En admettant que le rapport des amplitudes du champ électrique et du champ magnétique dans le plasma soit assimilable à celui dans le vide, montrer que les effets de la partie magnétique de la force de Lorentz sont négligeables devant ceux de la partie électrique.

Q 20. En admettant que l'accélération d'un électron du plasma soit donnée par $\frac{\partial \vec{v}_e}{\partial t}$, déterminer l'expression du vecteur vitesse complexe \vec{v}_e d'un électron, positionné en M à l'instant t , en fonction de m_e, e, ω et $\vec{E}(M, t)$. De la même façon, donner l'expression du vecteur vitesse \vec{v}_c d'un cation. Que peut-on dire de $\|\vec{v}_c\|$ par rapport à $\|\vec{v}_e\|$?

Q 21. Justifier qu'il existe dans le plasma une densité de courant $\vec{j}(M, t)$. En déduire, en utilisant les résultats précédents, que l'expression de la conductivité complexe du plasma notée $\underline{\gamma}$ s'écrit de façon approchée

$$\underline{\gamma} \simeq -i \frac{n_e e^2}{m_e \omega}.$$

Q 22. Calculer la puissance volumique moyenne fournie par le champ électromagnétique aux électrons libres. Commenter.

Q 23. Établir l'équation de propagation du champ $\vec{E}(M, t)$ dans le plasma.

Q 24. En déduire l'expression de \underline{k}^2 dans le plasma. Mettre en évidence une pulsation caractéristique, dite pulsation plasma, notée ω_p dont on fournira l'expression en fonction des grandeurs utiles parmi c, e, ε_0, m_e et n_e .

On suppose dans un premier temps $\omega < \omega_p$.

Q 25. Expliciter l'expression de \underline{k} et en déduire les expressions des champs réels $\vec{E}(M, t)$ et $\vec{B}(M, t)$. On fera apparaître une épaisseur caractéristique δ_p que l'on définira et que l'on exprimera en fonction de ω, ω_p et c .

Q 26. Représenter l'évolution spatiale à un instant quelconque des profils des champs électrique et magnétique de l'onde et décrire leur évolution temporelle.

Q 27. Calculer la valeur moyenne du vecteur de Poynting associé à cette onde. Caractériser l'onde obtenue. On suppose désormais que $\omega > \omega_p$.

Q 28. De la même façon que pour le premier cas, expliciter l'expression de \underline{k} . En déduire les expressions des champs réels $\vec{E}(M, t)$ et $\vec{B}(M, t)$, puis établir l'expression de la valeur moyenne du vecteur de Poynting.

Q 29. Déterminer l'expression de la vitesse de phase v_φ ainsi que celle de la vitesse de groupe v_g en fonction de ω_p, ω et c . Tracer v_g et v_φ en fonction de ω . Le milieu est-il dispersif ? Comparer ces vitesses à c et commenter.

En réalité, la densité électronique n_e dans l'ionosphère varie dans le temps et en fonction de l'altitude. La figure 6 présente son évolution.

Q 30. Calculer la valeur numérique de la fréquence minimale que doit posséder l'onde pour atteindre un satellite relais géostationnaire à partir de la surface de la Terre. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient cette fréquence ?

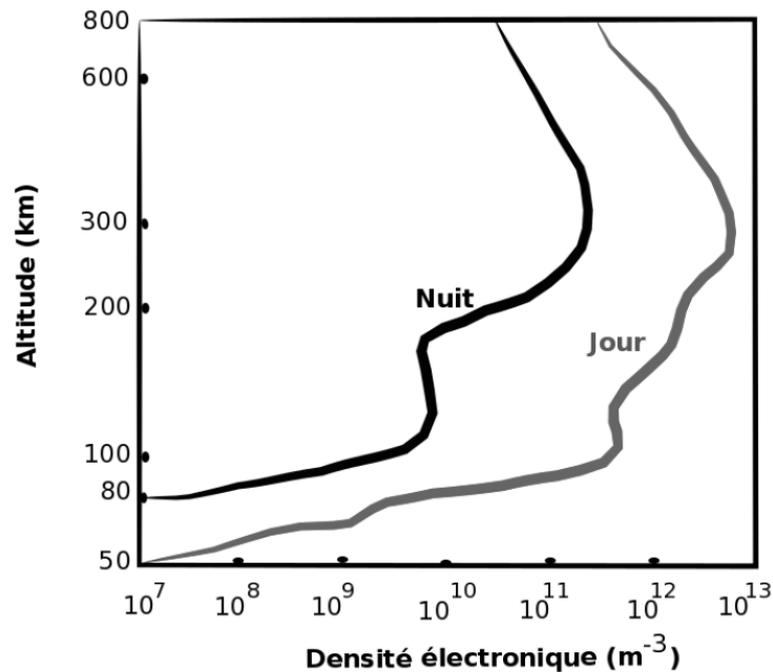


Figure 6 Évolution de la densité électronique dans l'ionosphère en fonction de l'altitude (d'après Culture Sciences - Physique, ENS Lyon)

Données

Perméabilité magnétique du vide
 Permittivité diélectrique du vide
 Vitesse de la lumière dans le vide
 Charge élémentaire
 Masse de l'électron
 Masse du proton
 Constante d'Avogadro

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1,257 \times 10^{-6} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1} \\ \varepsilon_0 &= 8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1} \\ c &= 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \\ e &= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ m_e &= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ m_p &= 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \mathcal{N}_A &= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3 Principe d'un radar à effet Doppler

On décrit dans cette partie les différentes étapes permettant de mesurer la vitesse d'un véhicule à l'aide d'un radar fonctionnant sur le principe de l'effet Doppler. Dans les parties C, D, E, le radar émet une onde électromagnétique monochromatique de fréquence $f = 1,00 \text{ GHz}$ qui se propage dans l'air que l'on assimilera au vide. Dans la partie F, on s'intéresse à un radar modulé en fréquence. On donne : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Relations utiles :

$$\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2} (\cos(a+b) + \cos(a-b))$$

$$\vec{rot}(\vec{rot}(\vec{A})) = \vec{grad}(\text{div}(\vec{A})) - \Delta(\vec{A})$$

C Généralités sur les ondes électromagnétiques

C1. Quelle est la longueur d'onde associée à l'onde électromagnétique émise ? De quel domaine du spectre électromagnétique s'agit-il ?

On choisit de décrire cette onde électromagnétique comme une onde plane polarisée rectilignement se propageant dans le sens positif de l'axe (Oz) et dont le champ électrique en notation complexe est noté :

$$\vec{E}_i = E_{0i} \cdot e^{j(\omega t - kz)} \cdot \vec{e}_x$$

à ne pas traiter

C2. Rappeler les équations de Maxwell dans le vide.

C3. Établir l'équation de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide.

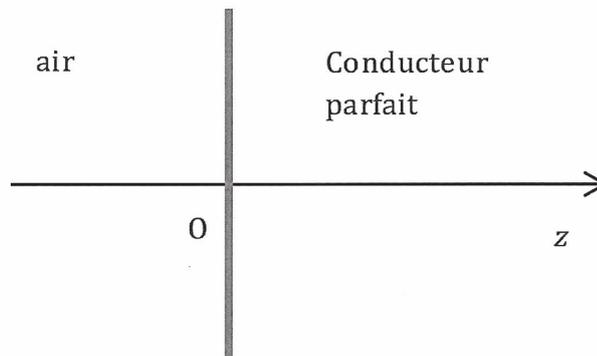
C4. En déduire la relation de dispersion : $\omega^2 = c^2 k^2$.

C5. Établir l'expression complexe du champ magnétique associé à cette onde électromagnétique.

C6. En déduire la valeur moyenne du vecteur de Poynting en fonction de l'amplitude E_{0i} du champ électrique. Que représente-t-elle ?

Cette onde rencontre maintenant en $z = 0$ et sous incidence normale un plan conducteur parfait occupant tout le demi-espace $z > 0$. Les relations de passage à l'interface entre deux milieux de natures différentes imposent :

- La continuité de la composante tangentielle du champ électrique.
- La continuité de la composante normale du champ magnétique.



C7. Rappeler l'hypothèse du modèle du conducteur parfait. Montrer que cette hypothèse implique que le champ électrique dans le demi-espace $z > 0$ est nul.

C8. En déduire l'existence d'une onde réfléchi ayant la même fréquence que l'onde incidente.

C9. Déterminer l'expression du champ électrique réfléchi dans le demi-espace $z < 0$.

L'effet Doppler est la modification de la fréquence d'une onde lorsque l'émetteur et le récepteur sont en mouvement relatif. Si la distance entre émetteur et récepteur diminue, la fréquence perçue est plus élevée que la fréquence émise par l'émetteur, et inversement.

D1. Citer un exemple de la vie courante illustrant l'effet Doppler.

On s'intéresse au cas de l'onde émise par le radar qui se réfléchit sur une voiture, modélisée par un plan conducteur parfait se déplaçant à une vitesse constante v en direction du radar.

On cherche à déterminer la fréquence de l'onde réfléchie par la voiture au niveau de l'antenne du radar. Pour cela, on choisit d'une part de garder un modèle d'onde plane pour l'onde émise, d'autre part de placer l'origine d'un axe (Oz') au niveau de l'antenne.



Au voisinage du radar, le champ électrique de l'onde émise a pour expression $\vec{E}_i(t, 0) = E_{0i} e^{j\omega t} \cdot \vec{e}_x$. On appelle d_0 la distance entre la voiture et le radar à la date $t = 0$.

D2. Déterminer l'expression du champ incident au niveau de la voiture en fonction de E_{0i} , ω , c , v et d_0 .

D3. En déduire que l'onde reçue au niveau du véhicule a une fréquence apparente $f' = f \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right)$.

La relation précédente décrit l'effet Doppler dans le cas d'un émetteur fixe et d'un récepteur mobile se rapprochant à la vitesse v . Dans le cas opposé (récepteur fixe, émetteur se rapprochant à la vitesse v), la fréquence de l'onde réceptionnée est $f'' = \frac{f}{1 - \frac{v}{c}}$.

D4. Montrer que dans le cas où $v \ll c$, la fréquence de l'onde réceptionnée après réflexion sur le véhicule s'exprime de manière approchée : $f_r \approx f + \frac{2v f}{c}$. Dans la suite, on notera $f_D = \frac{2v f}{c}$.

D5. Comparer f et f_r pour des valeurs usuelles de v . Que penser d'une mesure directe de f_r dans le but d'en déduire f_D ?

E Mesure de la fréquence Doppler

On niveau de l'antenne du radar, on dispose de deux tensions sinusoïdales correspondant aux ondes électromagnétiques émise et réceptionnée par le radar.

On note :

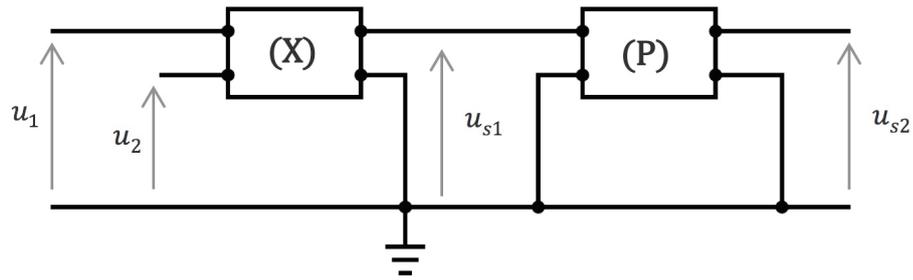
— $u_1(t) = u_{1m} \cos(\omega_1 t)$ la tension correspondant à l'onde émise ($\omega_1 = 2\pi \cdot f$).

— $u_2(t) = u_{2m} \cos(\omega_2 t + \phi)$ la tension correspondant à l'onde réfléchie ($\omega_2 = 2\pi \cdot f_r$).

On rappelle que les résultats de la partie D conduisent à définir une fréquence $f_D = f_r - f \ll f_r$ telle que $f_D \ll f_r$ et $f_D \ll f$ et ayant pour expression :

$$f_D = \frac{2 \cdot f \cdot v}{c}$$

Le schéma de principe de la mesure du décalage en fréquence f_D est donné ci-dessous :



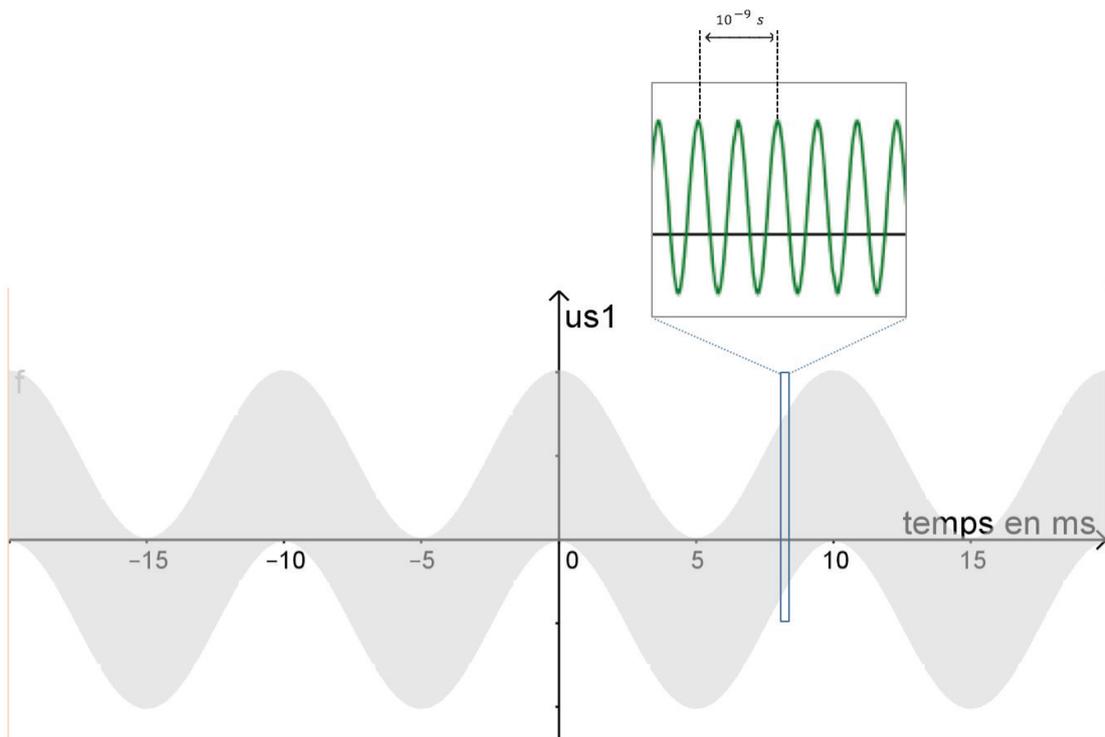
Le multiplieur (X) réalise l'opération : $u_{s1}(t) = K.u_1(t).u_2(t)$.

- E1.** Linéariser l'expression de $u_{s1}(t)$.
E2. En déduire l'allure du spectre en amplitude de la tension $u_{s1}(t)$.
E3. Quelle doit-être la fonction du quadripôle (P) pour obtenir une tension de sortie sous la forme :

$$u_{s2}(t) \approx K' \cos(2.\pi.f_D.t + \phi)$$

- E4.** Proposer, en justifiant, une structure électrique pour ce quadripôle ainsi que des valeurs réalistes pour les composants choisis si on veut mesurer des vitesses de l'ordre de 30 m.s^{-1} .

On donne ci-dessous la courbe représentant $u_{s1}(t)$ et un zoom sur une petite portion de celle-ci.



- E5.** Justifier l'allure de cette courbe.
E6. Représenter sur votre copie l'allure de la courbe $u_{s2}(t)$ en indiquant l'échelle de temps.
E7. Déterminer la vitesse de la voiture.