

DS n°6bis (Centrale-Mines)
 (Samedi 1 février 2025 – Durée 4 h)

I. Production du dihydrogène.

Données :

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

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

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	

1. Définir la grandeur de formation $\Delta_f H^0$. Quelle est sa valeur pour $\text{H}_{2(g)}$?
2. 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 $\Delta_r S^0$?
3. 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.

4. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K^0 à 1223 K.
5. On part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O : n_0 moles de CH_4 et n_0 moles de H_2O . 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 $\alpha \approx 0,62$.

6. Calculer les pressions partielles (toujours en partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O).

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

7. 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 CO₂ 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).

8. 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 5. et 6., en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.
9. Étudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

II. Ondes de Schumann

Ce problème est consacré à l'étude de la propagation d'ondes électromagnétiques dans l'atmosphère et à une modélisation de leur amortissement. Toutes les valeurs numériques ou formules utiles dans cette partie, sont regroupées ci-après.

- Altitude de l'ionosphère : $h = 1,00 \times 10^2$ km
- Rayon terrestre : $R_T = 6,40 \times 10^3$ km
- Conductivité électrique de la Terre : $\gamma_t = 1 \text{ S.m}^{-1}$
- Conductivité électrique de l'ionosphère : $\gamma_i = 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$
- Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- $\text{rot}(\text{rot } \vec{A}) = \text{grad}(\text{div } \vec{A}) - \Delta \vec{A}$
- $\cos p + \cos q = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$ et $\cos p - \cos q = -2 \sin\left(\frac{p+q}{2}\right) \sin\left(\frac{p-q}{2}\right)$
- $\int_0^T \cos^2\left(\frac{2\pi t}{T}\right) dt = \int_0^T \sin^2\left(\frac{2\pi t}{T}\right) dt = \frac{T}{2}$

La surface terrestre et l'ionosphère, couche supérieure conductrice de l'atmosphère, forment les deux parois, supposées parfaitement conductrices dans un premier temps, d'une cavité sphérique. Afin de simplifier la géométrie du problème, on « déplie » la cavité étudiée de façon à assimiler localement la surface terrestre à son plan tangent (Oxy). On utilisera la base ($O; \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$) des coordonnées cartésiennes, conformément au schéma de la **figure 3**. L'intérieur de la cavité ($0 \leq z \leq h$) est supposé vide de charges et de courants, ses propriétés électromagnétiques sont identiques à celles du vide.

I.B.1) Justifier qualitativement l'approximation d'une cavité « dépliée ».

I.B.2) Expérimentalement, on observe que le bruit de fond électromagnétique atmosphérique, dû aux orages, présente des résonances pour les valeurs suivantes (à 0,5 Hz près) de la fréquence, appelées *fréquences propres* par la suite : 8, 14, 20, 26 Hz ...

On envisage la propagation, dans l'atmosphère, d'une onde électromagnétique plane, progressive et monochromatique. La longueur d'onde λ_n , la pulsation ω_n , la fréquence f_n et le module du vecteur d'onde k_n de cette onde sont indexés par l'entier n strictement positif. Le champ magnétique de cette onde se met sous la forme :

$$\vec{B}_n^{(+)}(x, t) = B_{0n} \cos(\omega_n t - k_n x) \vec{e}_y .$$

Définir chacun des termes : « onde électromagnétique », « plane », « progressive » et « monochromatique ».

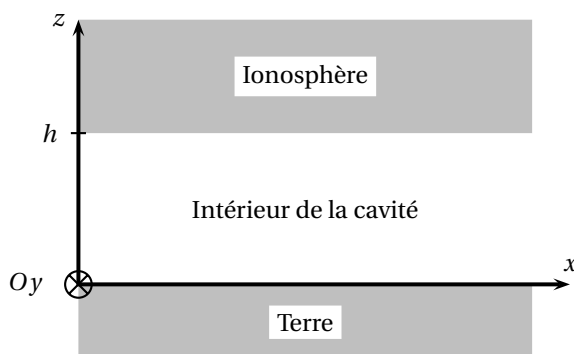


Figure 3 Schéma de la cavité atmosphérique

I.B.3) On note $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ le champ électrique de l'onde étudiée. Écrire les équations de Maxwell vérifiées par $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$ et $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ à l'intérieur de la cavité et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$. En déduire la relation liant ω_n , k_n et $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$.

I.B.4) L'approximation d'une cavité « dépliée » exige aussi que la circonférence terrestre soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde λ_n : $2\pi R_T = n\lambda_n$. Interpréter cette relation. Calculer numériquement les fréquences propres pour les trois premières valeurs de n et les comparer aux fréquences propres mesurées expérimentalement.

I.B.5) Déterminer l'expression du champ électrique $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ de l'onde étudiée pour $0 \leq z \leq h$.

I.B.6) En réalité, l'onde peut se propager dans la cavité dans le sens des x croissants comme dans le sens opposé.

a) Donner l'expression du champ magnétique $\vec{B}_n^{(-)}(x, t)$ en tout point identique à $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$ mais se propageant dans le sens opposé.

b) On considère désormais que l'onde dans la cavité résulte de la superposition des deux ondes précédentes qui se propagent dans des sens opposés. En déduire les expressions suivantes du champ magnétique résultant $\vec{B}_n(x, t)$ et du champ électrique résultant $\vec{E}_n(x, t)$:

$$\begin{aligned}\vec{B}_n(x, t) &= 2B_{0n} \cos(\omega_n t) \cos(k_n x) \vec{e}_y \\ \vec{E}_n(x, t) &= -2cB_{0n} \sin(\omega_n t) \sin(k_n x) \vec{e}_z\end{aligned}$$

Caractériser aussi précisément que possible l'onde résultante.

I.B.7) Rappeler les relations de passage pour le champ électromagnétique aux deux interfaces en $z = 0$ et en $z = h$. En déduire l'existence de courants et de charges électriques à la surface terrestre et à la surface de l'ionosphère. Établir les expressions des densités surfaciques de courant correspondantes $\vec{j}_{sn}(x, z = 0, t)$ et $\vec{j}_{sn}(x, z = h, t)$.

I.C - Facteur de qualité de la cavité atmosphérique

Comme la Terre et l'ionosphère ne sont pas des conducteurs parfaits, l'énergie des ondes électromagnétiques présentes dans l'atmosphère est dissipée par effet Joule dans les parois de la cavité atmosphérique. L'amortissement correspondant peut être caractérisé par un facteur de qualité, que l'on propose d'évaluer.

On définit une tranche de la cavité atmosphérique comme étant le volume compris entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, entre $z = 0$ et $z = h$ et entre $y = 0$ et $y = b$.

I.C.1) En utilisant les résultats de la **questions I.B.6**, établir l'expression de la valeur moyenne temporelle $\langle \mathcal{E}_n \rangle$ de l'énergie électromagnétique de l'onde $(\vec{B}_n(x, t), \vec{E}_n(x, t))$, stockée dans la tranche considérée.

I.C.2) Les conductivités électriques respectives de la Terre et de l'ionosphère sont notées γ_t et γ_i . Pour calculer l'énergie dissipée par effet Joule, on modélise les courants circulant dans la Terre par une densité volumique de courant $\vec{J}_n(x, z, t)$ énergétiquement équivalente et circulant seulement sur une épaisseur δ_{tn} , appelée « épaisseur de peau », à la surface de la Terre :

$$\begin{aligned} \vec{J}_n(x, z, t) &= \vec{j}_{sn}(x, z = 0, t) / \delta_{tn} && \text{pour } -\delta_{tn} \leq z \leq 0 \\ \vec{J}_n(x, z, t) &= \vec{0} && \text{pour } z \leq -\delta_{tn} \end{aligned}$$

avec $\delta_{tn} = \sqrt{2/(\mu_0 \gamma_t \omega_n)}$ et où $\vec{j}_{sn}(x, z = 0, t)$ est la densité surfacique de courant déterminée à la **question I.B.7**.

a) Contrôler que δ_{tn} est bien homogène à une longueur.

b) Rappeler l'expression de la puissance volumique dissipée par effet Joule en fonction de $\|\vec{J}\|$ et de γ dans un conducteur ohmique de conductivité γ parcouru par des courants électriques de densité volumique \vec{J} .

c) En déduire l'expression de l'énergie dissipée par effet Joule dans la Terre, pendant une période $2\pi/\omega_n$, entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, $y = 0$ et $y = b$. Exprimer le résultat en fonction de B_{0n} , μ_0 , b , δ_{tn} et λ_n .

d) Sans calculs supplémentaires, donner l'expression de l'énergie dissipée par effet Joule dans l'ionosphère, pendant une période $2\pi/\omega_n$, entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, $y = 0$ et $y = b$. On fera intervenir la profondeur de peau dans l'ionosphère $\delta_{in} = \sqrt{2/(\mu_0 \gamma_i \omega_n)}$.

e) Exprimer l'énergie totale W_{Jn} dissipée par effet Joule, pendant une période, dans les parois de la tranche considérée.

I.C.3) On définit le facteur de qualité Q_n de la cavité atmosphérique pour l'onde étudiée par :

$$Q_n = 2\pi \frac{\langle \mathcal{E}_n \rangle}{W_{Jn}}$$

Exprimer Q_n en fonction de h , δ_{tn} et δ_{in} . Donner la valeur numérique de Q_n pour les deux premières valeurs de n . Que pensez-vous de la précision de la méthode perturbative utilisée ?

III. Excitation d'ondes de surface

Données numériques

Masse de l'électron : $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

Vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8$ m. s⁻¹

Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H · m⁻¹

Constante de Planck réduite : $\hbar = h/2\pi = 1,05 \times 10^{-34}$ J · s

On rappelle que :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{a} = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} \vec{a} - \Delta \vec{a}$$

Pour décrire les propriétés électriques d'un métal, on utilise le modèle d'un gaz d'électrons libres (électrons de conduction) dans une matrice d'ions positifs et fixes. Le but de ce problème est l'étude de la réponse du métal à un champ électromagnétique, puis celle des plasmons de surface.

Seule l'interaction du champ électromagnétique avec les électrons de conduction sera considérée, le reste de la matière étant assimilé au vide caractérisé par ϵ_0 et μ_0 ; les électrons seront

supposés non relativistes. On utilisera, pour les grandeurs évoluant sinusoidalement avec le temps, la notation complexe avec le facteur $\exp(-i\omega t)$.

A. Réponse du métal en présence du champ électromagnétique

- 1) Écrire les équations de Maxwell dans le métal, traité comme un milieu assimilé au vide du point de vue des constantes ε_0 et μ_0 , en présence de charges volumiques ρ et de courants volumiques \vec{j} .

Les électrons du métal sont soumis au champ électrique $\vec{E}(M, t)$. Les interactions entre électrons sont négligées, ainsi que les forces d'origine magnétique.

- 2) Écrire l'équation du mouvement d'un électron ; on admettra que les pertes d'énergie par collisions peuvent être modélisées par une force d'amortissement donnée par $-m\vec{v}/\tau$ où \vec{v} est la vitesse de l'électron et τ une constante.
- 3) Soit n le nombre, supposé élevé, d'électrons par unité de volume. Exprimer la densité de courant \vec{j} dans le métal en fonction de n , e , \vec{v} puis expliciter l'équation différentielle reliant \vec{j} à \vec{E} .

- 4) À l'aide des équations de Maxwell et de la loi de conservation de la charge électrique, trouver l'équation différentielle vérifiée par la densité volumique de charge ρ .

Montrer que, si on néglige les forces d'amortissement, il peut exister dans le gaz d'électrons des oscillations sinusoidales de la densité volumique de charge électrique ρ , de pulsation ω_p que l'on déterminera en fonction de n , e , m et ε_0 .

- 5) Calculer ω_p pour le sodium et l'aluminium. On supposera que chaque atome de sodium donne un électron et que chaque atome d'aluminium en donne trois. On donne les concentrations atomiques (nombres d'atomes par unité de volume), $C_{\text{Na}} = 2,65 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $C_{\text{Al}} = 6,02 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

Calculer les énergies $\hbar\omega_p$ correspondantes et les exprimer en électron-volt. Calculer les longueurs d'onde correspondantes λ_p . à quel domaine du spectre électromagnétique appartiennent-elles ?

Le champ électrique est celui d'une onde plane progressive sinusoidale. En notation complexe on l'écrit $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(kx - \omega t)]$, où \vec{E}_0 est constant et où k est fonction de ω .

Il s'établit dans le métal un régime sinusoidal forcé dans lequel la densité de courant oscille à la même pulsation ω que le champ électrique. On posera :

$$\vec{j}(M, t) = \vec{J}_0(x) \exp(-i\omega t)$$

où $\vec{J}_0(x)$ est un vecteur dont les composantes sont complexes

- 6) En utilisant les résultats de la question 3, exprimer \vec{j} en fonction de \vec{E} , ω , ω_p , ε_0 et τ .
En déduire la conductivité complexe $\underline{\gamma}(\omega)$ du métal.

- 7) Déterminer l'équation aux dérivées partielles que vérifie le champ \vec{B} dans le métal.

En déduire que l'onde électromagnétique plane ci-dessus n'existe que si k et ω sont liés par une relation que l'on explicitera à l'aide de $\underline{\gamma}$, ε_0 et c .

- 8) Montrer que le champ électrique dans le métal satisfait à une équation de d'Alembert à condition de remplacer ε_0 par $\varepsilon_0 \underline{\varepsilon}_r(\omega)$, c'est à dire :

$$\Delta \vec{E} = \varepsilon_0 \underline{\varepsilon}_r(\omega) \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

La grandeur $\underline{\varepsilon}_r(\omega)$ est appelée *permittivité relative complexe*. Établir que :

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

B. Étude des plasmons de surface

Dans toute cette partie, on négligera l'amortissement : $\tau \rightarrow +\infty$.

On cherche un mode de propagation du champ électromagnétique parallèlement à l'interface plan séparant le vide (demi-espace $z > 0$) d'un métal (demi-espace $z < 0$) décrit par la permittivité relative déterminée à la question 8 de la partie A qui est désormais réelle et qu'on écrira $\varepsilon_r(\omega)$. On impose à ce mode d'être transverse, c'est-à-dire de satisfaire partout $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ et d'être sinusoïdal.

Dans le vide, le champ électrique est supposé de la forme :

$$\vec{E}_1(x, z, t) = \vec{\mathcal{E}}_1(z) \exp[i(kx - \omega t)] \quad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{E}}_1(z) = \underline{\mathcal{E}}_{1x}(z) \vec{e}_x + \underline{\mathcal{E}}_{1z}(z) \vec{e}_z$$

Dans cette expression k est un réel positif.

- 9) Pour ω et k fixés, à quelle équation aux dérivées partielles pour $\vec{\mathcal{E}}_1(z)$ conduit l'équation de d'Alembert du champ \vec{E}_1 ?
- 10) Quel signe doit avoir $\omega^2 - c^2 k^2$ pour que cette équation admette une solution qui décroisse exponentiellement en s'éloignant de l'interface (onde localisée) ?
- 11) Montrer alors que $\vec{\mathcal{E}}_1(z) = \vec{\mathcal{E}}_{1m} \exp(-\alpha_1 z)$ et exprimer α_1 en fonction de k , c et ω .
- 12) Déterminer la relation qui lie les composantes $\underline{\mathcal{E}}_{1x}(z)$ et $\underline{\mathcal{E}}_{1z}(z)$.

On reprend la même étude pour le champ électrique dans le métal :

$$\vec{E}_2(x, z, t) = \vec{\mathcal{E}}_2(z) \exp[i(kx - \omega t)] \quad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{E}}_2(z) = \underline{\mathcal{E}}_{2x}(z) \vec{e}_x + \underline{\mathcal{E}}_{2z}(z) \vec{e}_z$$

- 13) En suivant la même démarche que ci-dessus, expliciter la condition entre k , ω , c et ε_r pour avoir une onde localisée au voisinage de l'interface. Exprimer cette condition à l'aide de ω_p .
- 14) Montrer alors que $\vec{\mathcal{E}}_2(z) = \vec{\mathcal{E}}_{2m} \exp(\alpha_2 z)$ et exprimer α_2 en fonction de k , c , ω et ω_p .
- 15) Déterminer la relation qui lie les composantes $\underline{\mathcal{E}}_{2x}(z)$ et $\underline{\mathcal{E}}_{2z}(z)$.

On admet l'absence de toute densité surfacique de courants à l'interface des deux milieux. En revanche il existe une densité surfacique de charge sur l'interface, qu'on ne cherchera pas à déterminer.

- 16) Quelles sont les composantes du champ électromagnétiques qui sont continues de part et d'autre de cette interface ?
- 17) En déduire que $k^2 = \alpha_1 \alpha_2$ et que la relation de dispersion s'écrit :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}$$

Quelle condition doit satisfaire ω pour que cette expression soit acceptable ?

- 18) Tracer la courbe de dispersion $k(\omega)$ de ce mode qu'on appelle plasmon de surface. Dans quel intervalle de fréquence la vitesse de phase est-elle supérieure à c ?
- 19) Soient λ_0 la longueur d'onde dans le vide d'une onde électromagnétique de pulsation ω et λ_s la longueur d'onde du plasmon de surface. Exprimer le rapport λ_s/λ_0 en fonction de ω et ω_p . Calculer les distances à l'interface, dans le vide et dans le métal, pour lesquelles l'amplitude du champ électrique a décré d'un facteur 10 par rapport à sa valeur à l'interface.
- 20) Calculer λ_s et ces distances dans le cas de l'aluminium pour $\omega = \omega_p/10$.