

DS 8 -- Ondes électromagnétiques – Electrochimie (08/04/2017 – 4h)

Extrait des Instructions générales des concours

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Si les résultats ne sont pas soulignés ou encadrés, il sera retiré 1 point /20 à la note finale.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Toute réponse non justifiée ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les différents exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

Vous numéroterez toutes vos pages. Si vous rendez 5 pages, vous devez numéroter 1/5, 2/5, 3/5, etc.

Aucune sortie n'est autorisée avant 11h

NB : il y a un tout petit peu de cristallographie dans le problème 1, ce n'était pas explicitement prévu, donc les questions associées sont des questions bonus. A essayer de traiter quand même, vue la proximité des écrits...

Problème 1 : Corrosion des métaux (CCP PSI 2016)

Structure cristallographique du fer et masse volumique

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans une structure cubique centrée (**figure 1**).

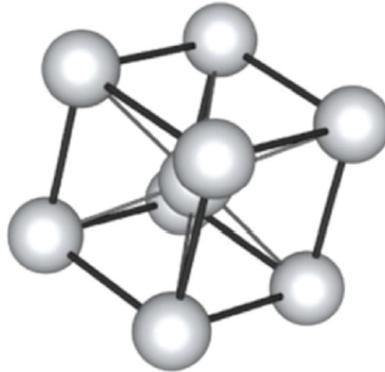


Figure 1 - Structure cubique centrée

Q1. Combien y-a-t-il d'atomes par maille ?

On rappelle que le paramètre de maille, noté a , correspond à la longueur d'une arête de la maille. En déduire la relation entre a et le rayon atomique du fer R_{Fe} .

Q2. Soit M_{Fe} la masse molaire du fer, N_a la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer.

Déterminer la relation entre M_{Fe} , R_{Fe} , N_a et ρ_{Fe} .

L'application numérique donne $\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \cdot 10^n \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de ρ_{Fe} en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

Vitesse de corrosion

Q3. On considère ici une plaque métallique (**figure 2**) soumise à un phénomène de corrosion uniforme. On suppose qu'à la date $t = 0$, la plaque ne présente aucune trace de corrosion.

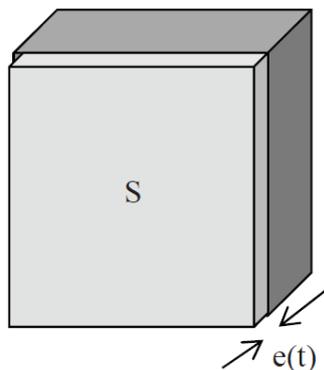


Figure 2 - Plaque et épaisseur $e(t)$ touchée par la corrosion

À cause de la circulation d'un courant de corrosion I_{cor} , supposé permanent, de densité de courant j , le métal X qui constitue la plaque s'oxyde en l'ion X^{2+} suivant la demi-réaction $X = X^{2+} + 2e^-$.

On note S la surface de cette plaque métallique, ρ_X la masse volumique du métal X , M_X sa masse molaire et $e(t)$ l'épaisseur de la portion de la plaque qui est corrodée à la date t .

Relier, par l'intermédiaire de la masse volumique, la masse $m(t)$ de métal corrodé à la date t , à S et à $e(t)$.

Déterminer la masse de métal corrodé à la date t , en fonction de I_{cor} , M_X , F (la constante de Faraday) et t .

En déduire l'expression de la vitesse de diminution de l'épaisseur de la plaque : $v_{cor} = \frac{e(t)}{t}$, en fonction de j , M_X , F et ρ_X .

Application numérique

Evaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité $K = \frac{v_{cor}}{j}$ dans le cas du cuivre lorsque v_{cor} et j sont exprimées respectivement en mm.an^{-1} et en A.m^{-2} .

Le **tableau 1** suivant recense les valeurs de K pour d'autres métaux.

| | Fe | Ni | Zn |
|--|------|------|-----|
| $K \left(\frac{\text{mm.an}^{-1}}{\text{A.m}^{-2}} \right)$ | 1,16 | 1,08 | 1,5 |

Tableau 1 – Valeurs de K

Les métallurgistes s'accordent sur le fait que K est de l'ordre de 1 mm/an, pour une densité de courant de 1 A.m^{-2} , quel que soit le métal.

Dans la plupart des applications, on tolère une vitesse de corrosion de l'ordre de 1 $\mu\text{m.an}^{-1}$.

Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de 10^{-2}A.m^{-2} , évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en mm.an^{-1} et conclure.

Protection des canalisations en fonte par anode sacrificielle

Diagramme E-pH du magnésium

Q4. On considère une solution de chlorure de magnésium (Mg^{2+} , 2Cl^-) de concentration égale à $10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$.

On verse progressivement de la soude concentrée sans variation notable du volume global. Déterminer à partir de quelle valeur du pH, noté pH_1 , le précipité Mg(OH)_2 apparaît.

Q5. On donne l'allure du diagramme E-pH du magnésium pour une concentration de travail en espèces dissoutes $C_{tr} = 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ (**figure 3**, page suivante).

Pour ce diagramme, les espèces considérées sont Mg(OH)_2 , Mg et Mg^{2+} .

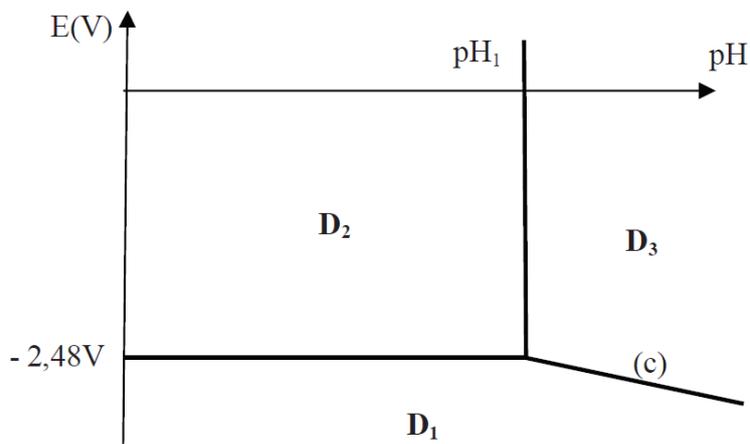


Figure 3 - Diagramme E-pH du magnésium

Préciser les nombres d'oxydation de l'élément magnésium Mg dans chacune des espèces considérées et attribuer à chacun des domaines (D_1 , D_2 , D_3) une espèce chimique.

Q6. Définir en quelques mots les termes de corrosion, passivation et immunité. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes.

Application à la protection d'une canalisation

Q7. Les canalisations en fonte (alliage à base de fer) sont généralement enterrées dans le sol. Pour les protéger de la corrosion, on les relie, à l'aide d'un fil conducteur, à une électrode de magnésium, elle-aussi enterrée (**figure 4**). Cet ensemble constitue une pile.

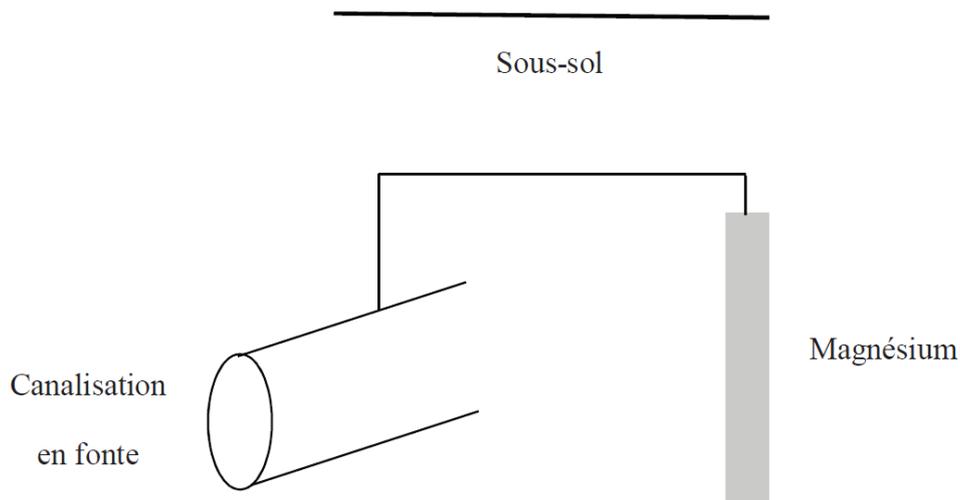


Figure 4 - Canalisation en fonte et anode sacrificielle

Reproduire sur votre copie la **figure 4**. Indiquer où sont l'anode et la cathode. Indiquer également le sens du courant de corrosion et le sens de déplacement des électrons. Expliquer comment le circuit électrique est fermé. Quel agent se réduit à la cathode ? Ecrire la réaction électrochimique globale pour un pH voisin de 7.

Problème 2 : Communication entre la sonde Rosetta et la Terre (E3A MP 2015)

D'après Sciences et Avenir, 12 septembre 2014 :

« Loin des yeux mais pas loin du cœur. La sonde Rosetta a beau naviguer dans l'espace à plus de 400 millions de kilomètres de la Terre, elle donne de ses nouvelles en permanence aux équipes de l'agence spatiale européenne. "En ce moment, elle communique 24 heures sur 24 afin de transmettre toutes les données qu'elle recueille sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko", précise Sylvain Lodiote, responsable ESA des opérations sur Rosetta.

Envoyées par ondes radio sur deux fréquences (proches de 8 GHz), les informations mettent aujourd'hui 20 minutes environ à nous parvenir et sont captées par plusieurs stations de l'ESA et de la NASA situées en Australie, en Espagne, en Argentine et aux Etats-Unis. »

PROPAGATION DANS LE VIDE

On se propose d'étudier la propagation des ondes électromagnétiques entre la sonde Rosetta et la Terre, dans le vide.

Données :

- $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E}$
- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,00.10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

- A1.** Rappeler les équations de Maxwell en présence de charges et de courants. Comment se simplifient-elles dans le vide ?
- A2.** Etablir l'équation de propagation dans le vide vérifiée par le champ électrique \vec{E} . Donner celle vérifiée par le champ magnétique \vec{B} .
- A3.** En déduire la célérité c des ondes électromagnétiques dans le vide, en fonction de ϵ_0 et μ_0 .

On considère une onde électromagnétique, pour laquelle le champ électrique en coordonnées cartésiennes s'écrit :

$$\vec{E} = E_x \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_x + E_z \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_z$$

- A4.** Dans quelle direction se propage cette onde ? Comment peut-on la qualifier ?
- A5.** Exprimer son nombre d'onde k en fonction de ω et c .
- A6.** Simplifier l'expression proposée du champ électrique, à l'aide de l'équation de Maxwell-Gauss.
- A7.** Le champ magnétique \vec{B} associé s'écrit :

$$\vec{B} = B_x \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_x + B_y \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_y + B_z \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_z$$

Déterminer les constantes B_x , B_y et B_z en fonction de E_x et c .

- A8.** Cette onde est-elle transversale ou longitudinale ?
- A9.** Exprimer le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ associé à cette onde. Calculer sa valeur moyenne en fonction de E_x , μ_0 et c , rappeler sa signification physique et commenter sa direction.

RECEPTION DU SIGNAL

A10. Au moment du largage de Philae, le délai de communication entre Rosetta et la Terre est de 28 minutes et 20 secondes. Calculer la distance entre la Terre et la comète à cet instant.

Les deux canaux attribués à la sonde Rosetta pour communiquer avec la Terre sont $f_1 = 8421,79 \text{ MHz}$ et $f_2 = 8423,15 \text{ MHz}$.

Pour déterminer la vitesse relative v de la comète par rapport à la Terre (la comète se rapproche de la Terre), on mesure la fréquence f' du signal reçu, correspondant à la fréquence d'émission f (on assimile la vitesse de la comète à celle de Rosetta).

A11. On considère qu'à l'instant t_0 , la comète se situe à la distance L de la Terre. Le signal sinusoïdal émis est alors maximum. Déterminer l'instant t'_0 correspondant à l'arrivée de ce maximum sur la Terre.

A12. Exprimer, en fonction de t_0 et f , l'instant t_1 auquel sera émis le maximum suivant du signal. En déduire la distance L' qu'il lui faut parcourir pour atteindre la Terre, puis la date t'_1 correspondant à l'arrivée de ce second maximum sur Terre.

A13. Déterminer la période T' qui sépare l'arrivée sur Terre des deux maximums successifs d'une sinusoïde de fréquence f émise par Rosetta. En déduire, au 1^{er} ordre en $\frac{v}{c}$, $f' = f \left(1 + \frac{v}{c}\right)$.

A14. Calculer numériquement la vitesse v de la comète sachant que $f'_1 = 8422,29 \text{ MHz}$, puis déterminer la fréquence f'_2 correspondant à un signal émis de fréquence f_2 .

PRISE EN COMPTE DE L'IONOSPHERE

Pour atteindre la surface de la Terre, les ondes électromagnétiques émises par Rosetta doivent traverser l'atmosphère. Celle-ci peut être assimilée au vide en ce qui concerne la propagation des ondes électromagnétiques, à l'exception d'une couche située entre 60 km et 800 km d'altitude : l'ionosphère.

Sous l'influence du rayonnement solaire, le gaz présent dans l'ionosphère se comporte comme un plasma, contenant des ions positifs (masse m_p et charge $+e$) et des électrons (masse m_e et charge $-e$), avec une densité volumique n .

Les charges sont soumises à l'action de l'onde électromagnétique. Celle-ci est décrite par :
 $\vec{E} = E_x \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_x$ et $\vec{B} = \frac{E_x}{c} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \vec{e}_y$. En notation complexe, $\underline{\vec{E}} = E_x e^{i(\omega t - kz)} \vec{e}_x$ et $\underline{\vec{B}} = \frac{E_x}{c} e^{i(\omega t - kz)} \vec{e}_y$

A15. Exprimer la force de Lorentz qui s'exerce sur une charge q qui se déplace à la vitesse \vec{v} et préciser pourquoi il est possible de négliger la composante magnétique devant la composante électrique.

A16. On note respectivement \vec{v}_p et \vec{v}_e les vitesses des ions positifs et des électrons. Appliquer le principe fondamental de la dynamique à chacun des porteurs de charge pour exprimer les grandeurs complexes $\underline{\vec{v}}_p$ et $\underline{\vec{v}}_e$ (le poids est négligé devant la force électrique).

A17. En déduire la densité volumique de courant $\underline{\vec{j}}$ dans la plasma et indiquer pourquoi on peut simplifier son expression pour écrire : $\underline{\vec{j}} = -i \frac{ne^2}{\omega m_e} \underline{\vec{E}}$.

- A18.** Ecrire l'équation de Maxwell-Ampère dans le plasma sous la forme $\overline{\text{rot}} \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, où ω_p est une constante à exprimer en fonction de n , e , m_e et ε_0 .
- A19.** Etablir l'équation de propagation alors vérifiée par le champ électrique. En déduire l'expression de k^2 , en fonction de c , ω_p et ω . Comment cette relation est-elle nommée ?
- A20.** Que se passe-t-il pour $\omega < \omega_p$?
- A21.** Pour $\omega > \omega_p$, exprimer la vitesse de phase v_ϕ et la vitesse de groupe v_g . Commenter.
- A22.** Simplifier les deux expressions pour $\omega \gg \omega_p$. Commenter le choix des fréquences $f_1 = 8421,79 \text{ MHz}$ et $f_2 = 8423,15 \text{ MHz}$ pour assurer la communication entre Rosetta et la Terre, sachant que $\omega_p \sim 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'ionosphère terrestre.

Fin de l'énoncé

ANNEXES

Problème 1 : Corrosion des métaux (CCP PSI 2016)

Données

Potentiels standards :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = - 1,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = - 2,36 \text{ V}$$

Produit de solubilité :

$$pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$$

Masses molaires et masses volumiques :

| | Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Masses volumiques ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|-----------|--|---|
| Cuivre | 63,5 | 8 900 |
| Aluminium | 27 | 2 700 |
| Magnésium | 24,3 | 1 750 |

Conductivités électriques, thermiques et perméabilités magnétiques :

| | γ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) | λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | μ ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$) |
|-----------|---|--|--|
| Fer | $1,0 \cdot 10^7$ | 80 | $10^4 \cdot \mu_0$ |
| Cuivre | $6,0 \cdot 10^7$ | 401 | $\approx \mu_0$ |
| Aluminium | $3,8 \cdot 10^7$ | 237 | $\approx \mu_0$ |

Constantes physiques :

Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Charge élémentaire d'un proton : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = N_a \cdot e$ (avec e = charge élémentaire).

Formulaire mathématique :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\overline{X})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\overline{X})) - \Delta \overline{X}.$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(f(x)\overline{e}_y) = \frac{\partial f}{\partial x} \overline{e}_z.$$

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

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