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

NIVEAU CENTRALE pour (obligatoire sauf exceptions) :
Thierry
Robin
Luca
Ilyas
Tristan
(facultatif) Mounir
(facultatif) Théodore

<u>Problème 1</u> : Production industrielle de dichlore *(Centrale PSI 2010)*

La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium. On étudie ici une solution qui correspond à la composition moyenne des océans, soit une concentration de 35 g/L ou 0,6 mol/L.

Dans toute cette partie, la température sera prise égale à 25°C et la pression de chacun des différents gaz égale à 1 bar.

I.A.1) Toutes les électrolyses se font grâce à des anodes inertes (titane recouvert d'oxyde de ruthénium) ; le pH du compartiment anodique est maintenu constant et égal à 4.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à l'anode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur le titane, la surtension du couple $\left(Cl_2 / Cl^-\right)$ vaut $\eta_A = 0{,}32\,V$ et celle du couple $\left(O_2 / H_2O\right)$ vaut $\eta'_A = 1{,}15\,V$ pour une densité de courant $j = 5\,kA \cdot m^{-2}$. Tracer l'allure des courbes densité de courant - potentiel j(V) des deux couples sur une anode en titane et déterminer quelle réaction se produit à l'anode.

I.A.2) Dans un premier type d'électrolyseur, on utilise une cathode en acier. Le pH du compartiment cathodique est égal à 14.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à la cathode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur l'acier, la surtension du couple $\left(H_2O / H_2\right)$ vaut $\eta_C = -0{,}65\,V$ pour $j = 5\,kA \cdot m^{-2}$, le système du sodium est rapide. Tracer l'allure des courbes j(V) et déterminer quelle réaction se produit à la cathode.

c) Estimer la tension théorique aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les conditions précédentes pour obtenir $j = 5\,kA \cdot m^{-2}$.

d) Industriellement, la tension nécessaire est supérieure à la valeur trouvée. Proposer une explication.

I.A.3) Dans un autre type d'électrolyseur, on utilise une cathode en mercure. Le sodium est soluble dans le mercure (liquide) et forme un « amalgame ». On doit alors considérer le couple $\left(Na^+ / Na(Hg)\right)$. Sur le mercure, la surtension du couple $\left(H_2O / H_2\right)$ vaut $\eta'_C = -1{,}70\,V$ pour $|j| = 5\,kA \cdot m^{-2}$. Le pH reste égal à 14.

a) Tracer la nouvelle allure des courbes j(V) et déterminer quelle réaction se produit à la cathode de mercure.

b) Dans ces installations, la cathode est circulante : à la sortie de l'électrolyseur, l'amalgame est envoyé dans un réacteur appelé « décomposeur » dans lequel il entre en contact avec de l'acier (et du graphite comme catalyseur) ; le décomposeur reçoit aussi un courant d'eau. À l'aide des courbes j(V), mettre en évidence l'existence de deux réactions, l'une à l'interface mercure-eau, l'autre à l'interface acier-eau. Quels sont les produits obtenus à la sortie du décomposeur ?

I.A.4) Aux bornes d'une cellule à cathode en acier, la tension est 3,45 V; elle est de 4,40 V aux bornes d'une cellule à cathode en mercure.

a) Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore dans chaque cas.

b) Un des procédés est-il plus avantageux que l'autre ? Voyez-vous des inconvénients à l'utilisation d'une cathode en mercure ?

Données :
Constante des gaz parfaits : $R=8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
Numéro atomique du Cl : Z=17
Masse atomique molaire du Cl : M=35,5 g/mol
Constante de Faraday : 1F=96500 C et si T=298 K : $\frac{RT}{F}\ln x = 0{,}06\log x\,(V)$
Constante d'Avogadro : $N_A=6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Potentiel standard à 25°C

	H_2O/H_2	O_2/H_2O	Na^+/Na	$Na^+/Na(Hg)$	$Cl_2(g)/Cl^-$
$E^o(V)$	0	1,23	-2,71	-1,84	1,36

<u>Problème 2</u> : Lumière dans un spectrophotomètre *(Centrale PSI 2014)*

NB : l'énoncé laisse à désirer à un endroit… à vous de vous adapter

III Le détecteur

Lorsque les analytes ont été séparés par la colonne, ils passent dans le détecteur qui mesure leur absorption de la lumière ; on peut ensuite en déduire leur concentration. Le détecteur est un spectrophotomètre dont le principe simplifié est le suivant : une source de lumière (lampe à deutérium) émet une lumière incidente monochromatique ($\lambda = 210$ nm) qui traverse une cuve contenant la solution à analyser, puis un photomultiplicateur mesure l'intensité de la lumière transmise. Le mélange $\{\ H_2SO_4 + \text{analyte}\ \}$ remplit une cuve de longueur e et on étudie l'interaction entre la lumière et ce milieu. Ce milieu occupe la région de l'espace $0 \leqslant x \leqslant e$. L'espace est rapporté à une base orthonormale directe $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$.

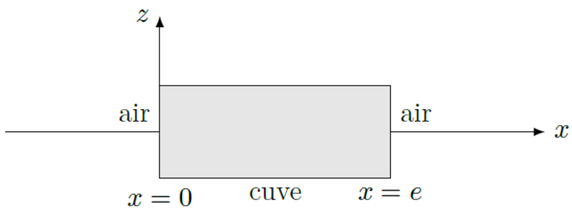


Figure 5

Les propriétés électromagnétiques du milieu ne sont pas imposées par les charges libres (comme dans un conducteur) mais par le déplacement des charges liées (les électrons atomiques) sous l'action d'un champ électromagnétique. On note ε_0 la permittivité diélectrique du vide et μ_0 sa perméabilité magnétique.

III.A – Propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu

Une onde progressive harmonique, de pulsation ω, se propage dans l'air (assimilé au vide) dans la direction des x croissants ; son champ électrique s'écrit $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx)\vec{u}_z$, où E_0 est uniforme, $k = \omega/c_0$ et $c_0 = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ la célérité de la lumière dans le vide.

III.A.1) L'onde est-elle plane ? polarisée ? Justifier.

III.A.2) À quel domaine du spectre électromagnétique appartient la longueur d'onde $\lambda = 210\,\text{nm}$?

III.A.3) Cette onde arrive sous incidence normale en $x = 0$ dans le milieu. L'influence des parois de la cuve et les réflexions aux différentes interfaces seront négligées. Les équations de Maxwell dans le milieu s'écrivent en notation complexe

$$\operatorname{div} \underline{\vec{E}} = 0 \qquad \overrightarrow{\operatorname{rot}}\, \underline{\vec{E}} = -\frac{\partial \underline{\vec{B}}}{\partial t} \qquad \operatorname{div} \underline{\vec{B}} = 0 \qquad \overrightarrow{\operatorname{rot}}\, \underline{\vec{B}} = \mu_0 \underline{\varepsilon} \frac{\partial \underline{\vec{E}}}{\partial t}$$

avec $\underline{\varepsilon} = \varepsilon_0(1 + \underline{\chi})$, $\underline{\varepsilon}$ est la permittivité diélectrique complexe du milieu et $\underline{\chi}(\omega)$ est la susceptibilité complexe du milieu.

On cherche des solutions des équations de Maxwell de la forme $\underline{\vec{E}} = E_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)}\vec{u}_z$ avec ω réel positif, $\underline{k}$ à priori complexe et j un nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

Déterminer l'équation de propagation vérifiée par le champ électrique $\underline{\vec{E}}$.

III.A.4) Établir la relation de dispersion de ce milieu, on exprimera pour cela $\underline{k}^2$ en fonction de ω, c_0 et $\underline{\chi}$. Le milieu est-il dispersif ? Absorbant ? Justifier.

III.A.5) On pose $\underline{k} = k' - jk''$ (avec k' et k'' réels et $k'' > 0$), écrire le champ électrique réel $\vec{E}(x,t)$.

III.B – Absorption de l'onde par le milieu

III.B.1) Déterminer l'expression du champ magnétique $\vec{B}(x,t)$ de l'onde dans le milieu.

III.B.2) En déduire l'expression du vecteur de Poynting $\vec{\pi}(x,t)$.

III.B.3) On définit l'intensité lumineuse I de l'onde comme $I = \|\langle\vec{\pi}\rangle\|$. Montrer que I se met sous la forme $I = I_0 e^{-x/\delta}$. Exprimer I_0 en fonction de k', ω et μ_0 et E_0 et δ en fonction de k''.

III.B.4) On pose $\delta = \dfrac{1}{\varepsilon_{em} c}$ où ε_{em} est le coefficient d'extinction molaire et c la concentration du constituant.

Que vaut l'intensité lumineuse I_s juste en sortie de la cuve ? Quel est le nom de cette loi ? Quelle grandeur peut-on alors déterminer par spectrophotométrie ?

Formulaire

En coordonnées cartésiennes $\vec{V} = V_x\vec{u}_x + V_y\vec{u}_y + V_z\vec{u}_z$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}\, \vec{V} = \left(\frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z}\right)\vec{u}_x + \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x}\right)\vec{u}_y + \left(\frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y}\right)\vec{u}_z$$

En coordonnées cylindriques $\vec{V} = V_r\vec{u}_r + V_\theta\vec{u}_\theta + V_z\vec{u}_z$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}\, \vec{V} = \left(\frac{1}{r}\frac{\partial V_z}{\partial \theta} - \frac{\partial V_\theta}{\partial z}\right)\vec{u}_r + \left(\frac{\partial V_r}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial r}\right)\vec{u}_\theta + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial (rV_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial V_r}{\partial \theta}\right)\vec{u}_z$$

$$\Delta\vec{V} = \Delta V_r\vec{u}_r + \Delta V_\theta\vec{u}_\theta + \Delta V_z\vec{u}_z \qquad \text{avec} \qquad \Delta A = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial A}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2}$$

<u>Problème 3</u> : Réflexion d'une OEM sur un conducteur *(Centrale PSI 2007)*

II.A - Modèle du conducteur métallique dans le domaine des hyperfréquences ou inférieur

On considère un milieu conducteur homogène de dimension supposée infinie. On note γ_0 sa conductivité électrique en régime statique. On suppose qu'il y a n porteurs de charge libres par unité de volume, n est supposé indépendant du temps. Chaque porteur de charge libre est de masse m et possède une charge électrique q.

II.A.1) On soumet ce conducteur à un champ électrique permanent et uniforme $\vec{E}_0$. On admet, suivant le modèle de Drude, que l'interaction des charges fixes sur un porteur de charge libre est assimilable à une force de frottement fluide $\vec{F} = -h\vec{v}$.

a) Écrire l'équation différentielle du mouvement vérifiée par la vitesse $\vec{v}$ d'un porteur de charge libre.

b) Montrer que cette vitesse tend vers une vitesse limite $\vec{v}_{lim}$ que l'on exprimera et définir un temps τ_1 de relaxation du matériau à partir duquel la loi d'Ohm est valable. En déduire la relation entre γ_0, q, n et h.

c) *Application numérique*

On suppose que le conducteur possède un électron libre par atome.

La matériau considéré est de l'acier (alliage de fer avec du carbone en faible proportion). Comme ordre de grandeur, on prendra :

μ : masse volumique $\approx 8 \cdot 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$;

M : masse molaire $\approx 60\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\gamma_0 \approx 10^7\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$.

Préciser les ordres de grandeurs de n, h et τ_1.

II.A.2) On soumet maintenant ce conducteur à un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0\cos(\omega t)$, auquel on associe le champ complexe $\underline{\vec{E}} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$.

a) Montrer que le modèle de Drude permet de définir une conductivité complexe $\underline{\gamma}$ que l'on exprimera en fonction de γ_0, τ_1 et ω.

b) Justifier que pour des fréquences ne dépassant pas $100\ \mathrm{GHz}$, on peut assimiler la conductivité électrique du matériau à sa conductivité statique γ_0, c'est-à-dire que la loi d'Ohm reste encore valable à de telles fréquences.

II.A.3) Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique $\vec{E}(t)$ variable, il est le siège de courant de conduction $\vec{j}$ et de courant de déplacement $\overrightarrow{j_D}$. Justifier que pour des fréquences au plus de l'ordre de $100\ \mathrm{GHz}$, le courant de déplacement est négligeable devant le courant de conduction.

II.B - Propagation d'une onde électromagnétique dans un conducteur métallique

On considère une onde électromagnétique plane progressive monochromatique $(OPPM)$ de fréquence f ne dépassant pas $100\ \mathrm{GHz}$ qui se propage à l'intérieur d'un espace métallique de conductivité γ_0, supposé neutre en tout point, occupant le demi espace $z > 0$. On note $\vec{E}(z,t)$ et $\vec{B}(z,t)$ les champs électrique et magnétique dans le métal. On leur associe les champs complexes : $\underline{\vec{E}}(z,t)$ et $\underline{\vec{B}}(z,t)$. On a :

$$\vec{E}(z,t) = Re(\underline{\vec{E}}(z,t)) = \vec{E}_{amp}(z)\cos(\omega t - k'z + \phi_E),$$

où $\vec{E}_{amp}(z)$ désigne l'amplitude des oscillations du champ $\vec{E}(z,t)$ à l'abscisse z.
De même :

$$\vec{B}(z,t) = Re(\underline{\vec{B}}(z,t)) = \vec{B}_{amp}(z)\cos((\omega t - k'z + \phi) + \phi_B),$$

où $\vec{B}_{amp}(z)$ désigne l'amplitude des oscillations du champ $\vec{B}(z,t)$ à l'abscisse z.

$Re(\underline{f}(z,t))$ désigne la partie réelle de la fonction complexe $\underline{f}(z,t)$. On pose

$$\underline{\vec{E}}(z,t) = \overrightarrow{E_0}e^{j(\omega t - \underline{k}z + \phi_E)} \text{ avec } \overrightarrow{E_0} = E_0\vec{e}_x \text{ et } \underline{\vec{B}}(z,t) = \overrightarrow{B_0}e^{j(\omega t - \underline{k}z + \phi_B)},$$

$\vec{E}_0$ et $\vec{B}_0$ étant des vecteurs réels et constants et $\underline{\vec{k}} = \underline{k}\vec{e}_z = (k' + jk'')\vec{e}_z$ étant le vecteur d'onde complexe (k' et k'' étant respectivement la partie réelle et imaginaire de $\underline{k}$).

On rappelle que

$$\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{rot}(\vec{u})) = \overrightarrow{grad}(div(\vec{u})) - \Delta\vec{u}.$$

Avec les notations utilisées, pour l'$OPPM$, on a

$$\overrightarrow{rot}(\underline{\vec{E}}) = -j\underline{\vec{k}} \wedge \underline{\vec{E}}, \qquad \overrightarrow{rot}(\underline{\vec{B}}) = -j\underline{\vec{k}} \wedge \underline{\vec{B}}, \qquad \Delta\underline{\vec{E}} = -\underline{k}^2\underline{\vec{E}}.$$

II.B.1)

a) Quelle est la direction de polarisation du champ électrique $\vec{E}(z,t)$?

b) Quelle est la direction de propagation de l'onde ?

II.B.2)

a) À partir des équations de Maxwell et en utilisant les approximations déduites des questions II.A.2 et II.A.3, déterminer l'équation aux dérivées partielles vérifiée par le champ électrique à l'intérieur du matériau conducteur. Quel nom donne-t-on habituellement à une équation de cette forme ?

b) En déduire la relation de dispersion reliant $\underline{k}$ et ω.

II.B.3)

a) Montrer que $\vec{E}(z,t)$ est de la forme : $\overrightarrow{E_0}e^{-z/\delta}\cos(\omega t - k'z + \phi_E)$.

b) Comment s'appelle la longueur caractéristique δ ? Exprimer δ en fonction de μ_0, γ_0 et ω.

La fréquence des oscillateurs utilisés dans les détecteurs à boucle inductive est de l'ordre de $50\ \mathrm{kHz}$. Les radars à effet Doppler utilisés pour mesurer les vitesses sur route émettent une onde électromagnétique en direction des véhicules de l'ordre de $10\ \mathrm{GHz}$.

c) Préciser la valeur de δ associée à ces deux fréquences. Commenter.

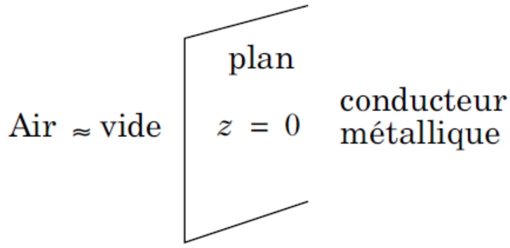
d) Préciser la vitesse de phase de l'onde dans le conducteur en fonction de ω et δ. Pourquoi le milieu est-il qualifié de dispersif ?

e) Expliquer le phénomène physique responsable de l'atténuation de l'onde au cours de sa propagation.

II.B.4) Montrer que $\vec{B}(z,t)$ est de la forme $\overrightarrow{B_0}e^{-z/\delta}\cos(\omega t - k'z + \phi_B)$. Calculer le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ en fonction de ω, δ, E_0 et d'un vecteur unitaire approprié. Préciser la valeur du déphasage $\phi = \phi_E - \phi_B$.

II.C - Pénétration du champ électromagnétique dans un conducteur métallique réel

Le conducteur métallique précédent occupe toujours le demi espace $(z > 0)$, tandis que l'air, assimilé au vide, occupe le demi espace $(z < 0)$.



II.C.1) On impose, dans l'air, un champ magnétique uniforme $\vec{B}_{air}(t) = \vec{B}_{air,0}\cos\omega t$ avec $\vec{B}_{air,0} = B_{air,0}\,\vec{e_y}$.

Ce champ pénètre dans le conducteur métallique et donne naissance, pour $z > 0$, à une onde dont le champ magnétique est de la forme $\vec{B_0}e^{-z/\delta}\cos(\omega t - k'z + \phi_B)$ (cf. question II.B.4).

a) Sachant qu'il n'y a pas de courant surfacique dans le plan $z = 0$, exprimer le champ $\vec{B_0}$ en fonction de $\vec{B}_{air,0}$. Déterminer la phase ϕ_B.

b) En utilisant les résultats de la section II.B, déterminer l'expression vectorielle du champ électrique dans le métal en fonction de $B_{air,0}$, ω et δ.

Cette onde électromagnétique donne naissance à une distribution volumique de courant $\vec{J}(z,t)$.

c) Préciser l'unité pour $\vec{J}(z,t)$, ainsi que son expression en fonction de $B_{air,0}$, ω, γ_0, δ et d'un vecteur unitaire approprié.

II.C.2) *Cas limite du conducteur parfait*

a) Rappeler la définition d'un conducteur parfait.

b) Justifier qu'on peut modéliser la distribution volumique de courant $\vec{J}(z,t)$ par une distribution surfacique de courant, notée $\vec{J}_s(t)$.

c) Préciser l'unité de $\vec{J}_s(t)$ et déterminer son expression en fonction de $B_{air,0}$, ω, μ_0, puis simplement en fonction de $B_{air}(t)$, μ_0 et d'un vecteur unitaire approprié. On donne pour cela une primitive

$$F(z) = -\delta e^{-z/\delta}\cos\left(\theta - \frac{z}{\delta}\right)$$

de la fonction

$$f(z) = e^{-z/\delta}\left[\cos\left(\theta - \frac{z}{\delta}\right) - \sin\left(\theta - \frac{z}{\delta}\right)\right] = \sqrt{2}e^{-z/\delta}\cos\left(\theta - \frac{z}{\delta} + \frac{\pi}{4}\right)$$

où θ ne dépend pas de z.

Données numériques

Permittivité électrique du vide	$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{F \cdot m^{-1}}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\ \mathrm{H \cdot m^{-1}}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,0 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
Masse d'un électron	$m = 9,1 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Charge d'un électron	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Nombre d'Avogadro	$N_a = 6,0 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

Fin de l'énoncé