

Centrale-Supélec 2010, Filière PSI, épreuve de Physique-Chimie

Corrigé proposé par JPh Caniparoli ; pour me contacter (erreurs, ...) : artefact.act@wanadoo.fr

Merci à F. Peaucellier et à un de mes étudiants les indications d'erreurs de la version initiale du corrigé.

Premier problème : de l'eau de mer aux halogènes

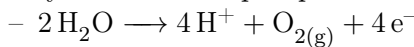
Partie I - Quelques utilisations industrielles de l'eau de mer

I.A - Production industrielle du dichlore

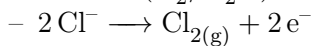
I.A.1)

a) Espèces présentes : H_2O , Cl^- , Na^+ .

Oxydations anodiques possibles :



$$E = E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,015 \log(p(\text{O}_2)/p^\ominus) - 0,06\text{pH} = 0,99 \text{ V} ;$$

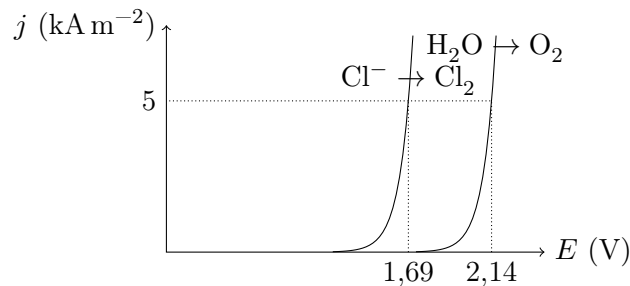


$$E = E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log(p(\text{Cl}_2)/p^\ominus) - 0,06 \log([\text{Cl}^-]/c^\ominus) = 1,37 \text{ V} ;$$

b) Pour une densité de courant anodique j , $E(j) = E_{\text{Nernst}} + \eta_A(j)$.

$$- E(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2) = 2,14 \text{ V} ;$$

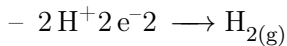
$$- E(\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2) = 1,69 \text{ V}.$$



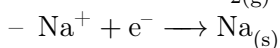
On observe l'oxydation des ions chlorure sur l'anode en titane : $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$.

I.A.2)

a) Réductions cathodiques possibles :



$$E = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) - 0,03 \log(p(\text{H}_2)/p^\ominus) - 0,06\text{pH} = -0,84 \text{ V} ;$$

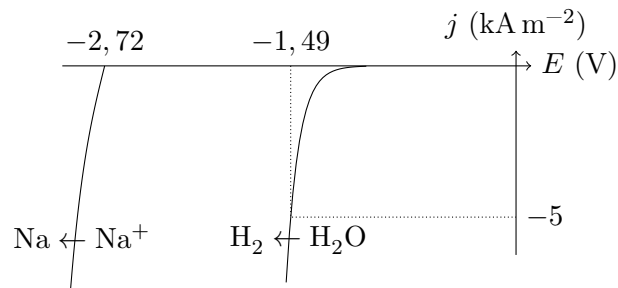


$$E = E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) + 0,06 \log([\text{Na}^+]/c^\ominus) = -2,72 \text{ V} ;$$

b) En tenant compte des surtensions cathodiques à 5 kA

$$- E(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = -1,49 \text{ V} ;$$

$$- E(\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}) \approx -2,72 \text{ V}.$$



On observe la réduction de l'eau en H_2 sur la cathode d'acier : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$.

c) En négligeant la chute de tension ohmique dans l'électrolyseur

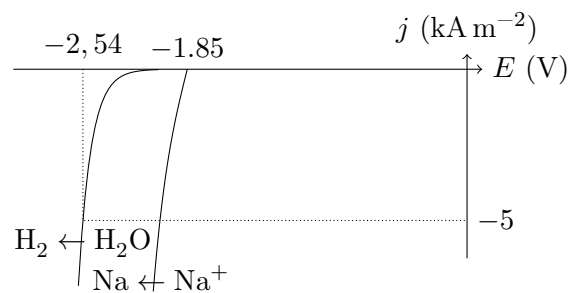
$$U = E(\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2) - E(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 3,18 \text{ V}$$

d) La tension réelle nécessaire est supérieure à la valeur précédente du fait de la chute de tension ohmique dans l'électrolyte.

I.A.3)

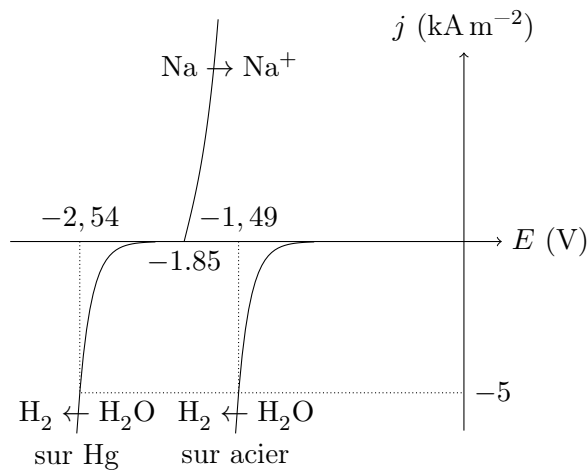
a) On reprend les calculs dans la nouvelle situation :

- $E(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = -2,54 \text{ V}$;
- $E(\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})) \approx -1,85 \text{ V}$.



Sur l'électrode de mercure on observe la réduction des ions sodium : $\text{Na}^+ + \text{Hg} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{Hg})$

b) Dans le décomposeur l'eau peut être réduite sur le mercure ou sur l'acier, tandis que le sodium peut être oxydé.



Il existe un potentiel mixte pour les réactions :

- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \text{HO}^-$ sur cathode d'acier
- $\text{Na}(\text{Hg}) \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Hg} + \text{e}^-$

qui se produisent donc spontanément dans le décomposeur, et donnent l'équation-bilan



Les produits obtenus sont du dihydrogène, une solution de soude, et du mercure qui sert à régénérer la cathode.

I.A.4)

a) La formation de dichlore est associée à la réaction $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$. La production d'une mole de dichlore met en jeu 2 moles d'électrons et une charge $2\mathcal{F}$, donc la production d'une masse m met en jeu une charge $q = (m/2M_{\text{Cl}})2\mathcal{F}$, dont la circulation sous une tension U nécessite une énergie

$$W = qU = \frac{m}{M_{\text{Cl}}} \mathcal{F} U$$

L'énergie nécessaire à la production d'une tonne de dichlore vaut :

- $W = 9,5 \cdot 10^9 \text{ J}$ dans le procédé à cathode d'acier ($U = 3,45 \text{ V}$) ;
- $W = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ J}$ dans le procédé à cathode de mercure ($U = 4,4 \text{ V}$).

b) Le procédé à cathode d'acier est plus avantageux énergétiquement. La cathode de mercure pose en plus des problèmes de sécurité à cause de sa toxicité.

I.B - Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

I.B.1)

a)

$$G = n_1\mu_A(1) + n_2\mu_A(2)$$

b) À l'équilibre à T et P fixés, l'enthalpie libre du système est minimale.

Ceci entraîne en présence des 2 phases la condition $0 = dG$. Le corps A est pur donc $\mu_A(1)$ et $\mu_A(2)$ sont constantes à T et P fixés et les seules variables sont n_1 et n_2 liés par la relation de conservation de matière $n_1 + n_2 = \text{cste}$. Par conséquent à l'équilibre entre les 2 phases $0 = dG = dn_1\mu_A(1) + dn_2\mu_A(2) = dn_1(\mu_A(1) - \mu_A(2))$, soit la condition d'équilibre

$$\mu_A(1) = \mu_A(2)$$

c) Lorsque la condition précédente n'est pas vérifiée les 2 phases ne peuvent être en équilibre et système évolue vers une phase unique. La condition d'évolution s'écrit

$$0 > dG = dn_1(\mu_A(1) - \mu_A(2))$$

On en déduit que le système évolue dans le sens de la disparition de la phase de potentiel chimique le plus élevé jusqu'à obtention de la seule phase de potentiel chimique le plus bas.

I.B.2)

a) Pour un mélange liquide idéal

$$\mu_A(T, x_A) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln x_A$$

Le potentiel chimique standard est le potentiel chimique du corps A liquide, pur, à T et $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$.

L'expression est approchée, car l'influence de la pression est négligée, de même que celle des déviations par rapport au comportement idéal pour les mélanges de fluides réels.

b) Les potentiels chimiques de corps A dans les deux compartiments s'écrivent

$$\mu_A(1) = \mu_A^\ominus(T) + V_{mA}(P - P^\ominus) ; \mu_A(2) = \mu_A^\ominus(T) + V_{mA}(P - P^\ominus) + RT \ln x_A$$

En présence du corps B , $x_A = 1 - x_B < 1$, donc $RT \ln x_A < 0$ et $\mu_A(2) < \mu_A(1)$:

Le système ne peut être en équilibre en présence de B . Le solvant A passe du compartiment (1) au comportement (2) : le système tend à évoluer dans le sens de l'égalisation des concentrations du corps B dans les deux compartiments, donc de sa dilution dans le compartiment (2).

c) L'égalité des potentiels dans les deux compartiments à l'équilibre $\mu_A(1) = \mu_A(2)$ s'écrit

$$\mu_A^\ominus(T) + V_{mA}(P_1 - P^\ominus) = \mu_A^\ominus(T) + V_{mA}(P_2 - P^\ominus) + RT \ln x_A$$

Soit si $x_B \ll 1$

$$V_{mA}\Pi = -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B$$

et

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{mA}} \ln(1 - x_B) \approx RT \frac{x_B}{V_{mA}} = RT \frac{n_B}{(n_A + n_B)V_{mA}} \approx RT \frac{n_B}{n_A V_{mA}} = RT \frac{n_B}{V} = RT c_B$$

En présence de plusieurs espèces dissoutes de fractions molaires x_{Bi} faibles, $x_A = 1 - \sum x_{Bi}$, donc $\ln x_A \approx -\sum x_{Bi}$ et $\Pi = \sum_{\text{solutés}} \Pi_i$.

d) Pour l'eau de mer à 298 K et des $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 0,6 \text{ mol L}^{-1} = 600 \text{ mol m}^{-3}$,

$$\Pi = \Pi_{\text{Cl}^-} + \Pi_{\text{Na}^+} = 3,0 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 30 \text{ bar}$$

I.B.3)

Si $\Delta P > \Pi$,

$$\mu_A(2) - \mu_A(1) = V_{mA}\Delta P + RT \ln x_A = V_{mA}(\Delta P - \Pi) > 0$$

Le système n'est pas à l'équilibre et le solvant A passe dans le compartiment où son potentiel chimique est le plus faible, donc dans le compartiment A : la solution du compartiment (2) subit une concentration en soluté pendant que la quantité d'eau pure augmente dans le compartiment (1).

Si on place dans le compartiment à haute pression de l'eau de mer (solution saline), on obtient de l'eau pure dans le compartiment basse pression, ce qui constitue le principe de dessalement par osmose inverse. Les limitations du procédé sont :

- l'augmentation de la pression osmotique Π au cours du dessalement au fur et à mesure que la concentration de sel dans le compartiment (2) augmente : le dessalement est limité par la pression maximale applicable et la différence de pression maximale supportable par la membrane. Cette pression doit être au minimum de 30 bar pour de l'eau de mer, et pour doubler la concentration saline, donc obtenir un volume d'eau pure égal environ à la moitié du volume initial d'eau de mer traité il faut atteindre une pression de 60 bar ;
- la saturation de la solution saline au-delà d'une certaine concentration, qui peut entraîner le colmatage de la membrane voire sa détérioration.

Partie II - Oxydo-réduction par voie sèche

II.A - Diagrammes d'Ellingham

II.A.1)

Le diagramme d'Ellingham relatif à l'équilibre $M + \text{O}_2 = \text{MO}_2$ est la représentation graphique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r C_p^\ominus \approx 0$, donc $\Delta_r H^\ominus$ et $\Delta_r S^\ominus$ sont des constantes hors des changements d'état.

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$, donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham la courbe $\Delta_r G^\ominus = f(T)$ est formé de droites de pente $-\Delta_r S^\ominus$ sur les domaines de températures excluant les changements d'état.

De manière générale, la seule espèce gazeuse est O_2 , donc on peut écrire de manière approchée $\Delta_r S^\ominus = \sum \nu_i S^\ominus_i \approx -S^\ominus(O_2) < 0$. La pente de la courbe $-\Delta_r S^\ominus$ est donc positive.

Les éventuelles ruptures de pentes se produisent aux températures de changement d'état des espèces M et MO, et correspondent aux discontinuités de $\Delta_r S^\ominus$ à ces températures.

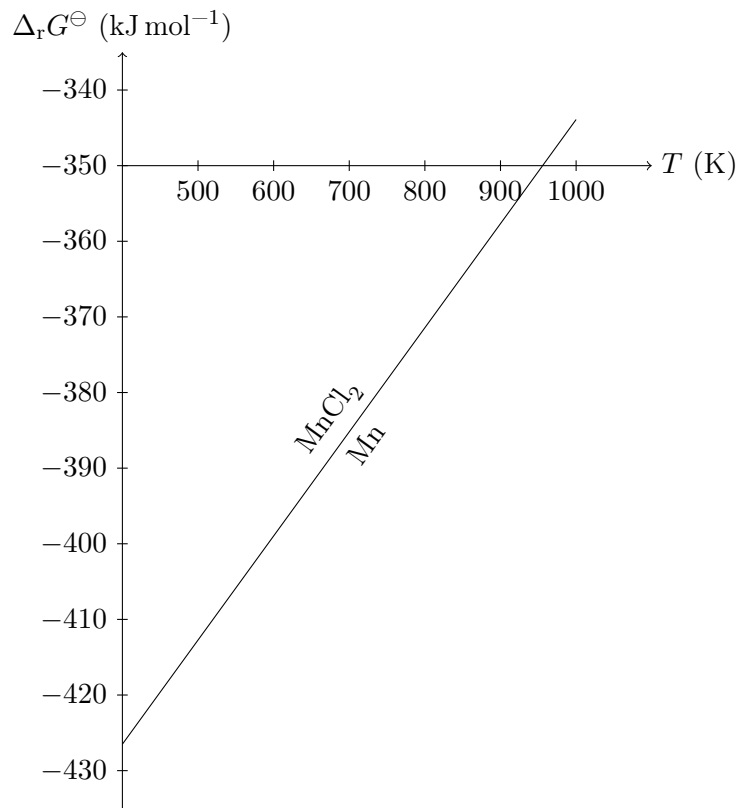
II.A.2)

a) Pour l'équilibre $Mn_{(s)} + Cl_{2(g)} = MnCl_{2(s)}$:

$$\Delta_r H^\ominus = -481,5 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_r S^\ominus = -137,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$\Delta_r G^\ominus = (-481,5 + 0,1376 \cdot T) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^\ominus(400 \text{ K}) = -426,5 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_r G^\ominus(1000 \text{ K}) = -343,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



b) Comme Mn et $MnCl_2$ sont solides, leur activités valent 1, et l'affinité a pour expression

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\ominus(T) - RT \ln Q = -\Delta_r G^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{P_{Cl_2}}{P^\ominus} \right)$$

À l'équilibre chimique, $\mathcal{A} = 0$, donc

$$\Delta_r G^\ominus(T) = RT \ln \left(\frac{(P_{Cl_2})_{\text{éq}}}{P^\ominus} \right)$$

Soit

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{P_{Cl_2}}{(P_{Cl_2})_{\text{éq}}} \right)$$

À un état (T, P_{Cl_2}) du système on associe le point $(T, RT \ln(P_{\text{Cl}_2}/P^\ominus))$ dans le plan où est tracé le diagramme d'Ellingham :

- Si le point est situé sur la courbe d'Ellingham, $RT \ln(P_{\text{Cl}_2}/P^\ominus) = \Delta_r G^\ominus(T)$, donc $P_{\text{Cl}_2} = (P_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$, $\mathcal{A} = 0$: le point représente un état d'équilibre chimique ;
- Si le point est situé au-dessus de la courbe, $RT \ln(P_{\text{Cl}_2}/P^\ominus) > \Delta_r G^\ominus(T)$, donc $P_{\text{Cl}_2} = (P_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}$, $\mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens de l'oxydation du métal jusqu'à sa disparition, seule la forme MO est stable au-dessus de la courbe, le domaine situé au-dessus de la courbe est le domaine d'existence de l'oxyde MO ;
- de manière analogue, le domaine situé au-dessous de la courbe est le domaine d'existence du métal M.

II.A.3)

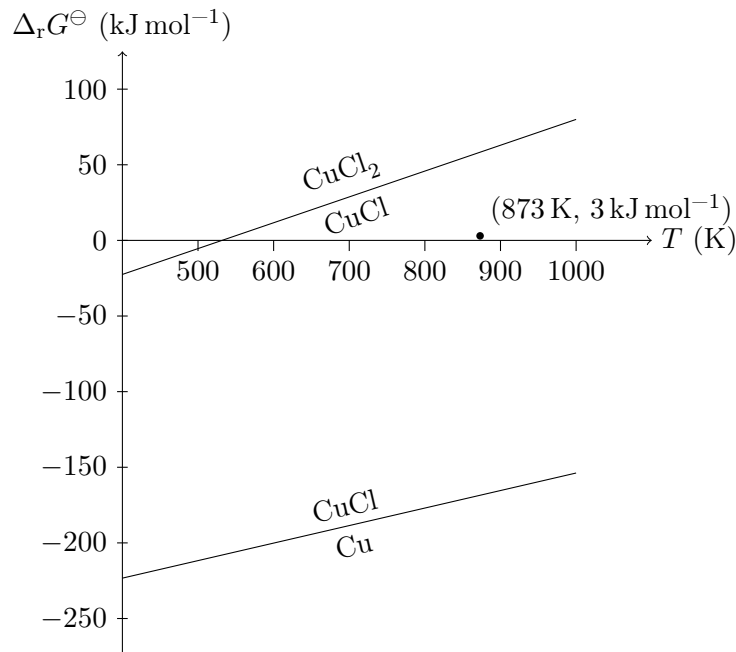
a) D'après les données,

$$\Delta_r G_1^\ominus(T) = (-269,6 + 0,1158) \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_r G_2^\ominus(T) = (-90,8 + 0,1708) \text{ kJ mol}^{-1}$$

et pour le tracé :

$$\Delta_r G_1^\ominus(400 \text{ K}) = -223,3 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_r G_1^\ominus(1000 \text{ K}) = -153,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\ominus(400 \text{ K}) = -22,5 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_r G_2^\ominus(1000 \text{ K}) = 80,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



b) Pour tout couple le domaine de l'espèce oxydante est situé au-dessus du domaine de l'espèce réductrice. D'après le graphique, il y a apparition successive de CuCl puis CuCl₂. Le chlorure de cuivre (I) CuCl possède un domaine de stabilité commun aux deux équilibres donc il ne se dismute pas. Au contraire les espèces Cu et CuCl₂ n'ont pas de domaine commun donc réagissent pour former CuCl

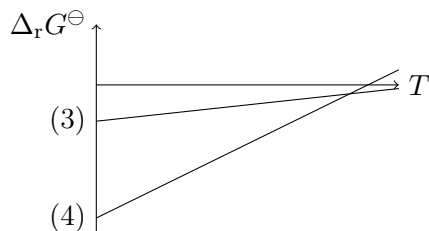
c) Le point représentatif de l'état (873 K, 1,5 bar) est (873 K, 3 kJ mol⁻¹). D'après le diagramme d'Ellingham précédent, il est situé dans le domaine d'existence de CuCl : le cuivre est attaqué et il se forme CuCl stable.

Une autre méthode consiste à calculer les affinités des deux équilibres : $\mathcal{A}_1 = \text{kJ mol}^{-1}$ et $\mathcal{A}_2 = \text{kJ mol}^{-1}$, donc les deux équilibres sont déplacés dans le sens de la formation de CuCl , ce qui mène à la conclusion précédente.

II.B - Préparation du dichlore à partir d'un oxyde

II.B.1)

La comparaison des pentes conduit à l'assignation des courbes :



II.B.2)

Remarque : « Définir et calculer la variance de chacun des systèmes à l'équilibre » ? : il n'y a qu'un seul système dans lequel peuvent coexister 2 équilibres chimiques. Il me semble que la variance est une grandeur globale qui se rapporte à un système chimique avec tous les équilibres chimiques qui peuvent s'y établir (en dehors d'équilibres incompatibles ce qui n'est pas le cas ici), et non à tel ou tel équilibre particulier.

Je ne comprends en outre pas l'utilité de la variance calculée pour chacun des équilibres séparément s'ils coexistent, ce que suggère l'énoncé puisqu'il s'intéresse aux conditions favorisant l'équilibre (4) par rapport à l'équilibre (3).

Le bilan des paramètres d'état et des relations qui les relient à l'équilibre donne :

- 6 paramètres d'état : T , P , x_{HCl} , et les fractions molaires des composés en phase gazeuse : $x_{\text{H}_2\text{O}}$, x_{O_2} , x_{Cl_2} (les autres composés forment des phases pures) ;
- 1 relation entre fractions molaires : $x_{\text{HCl}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{O}_2} - x_{\text{Cl}_2}$
- 2 équilibres chimiques indépendants.

La variance est donc $v = 6 - 1 - 2 = 3$, résultat confirmé par la règle des phases de Gibbs :

$$v = (n - r) + 2 - \phi = 3$$

où

- $n = 6$ composés chimiques ;
- $r = 2$ équilibres chimiques ;
- $\phi = 3$ phases ($\text{Mn}_{(\text{s})}$, $\text{MnCl}_{2(\text{s})}$ et une phase gazeuse).

Remarque : le calcul d'une variance en considérant un seul équilibre conduit au même résultat, car la diminution du nombre d'équilibre est compensée par la diminution du nombre de paramètres.

Si le réacteur ne contient que les réactifs, les produits de la réaction sont formés en proportions stœchiométriques. La comparaison des équations conduit à la relation $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2(n_{\text{O}_2} + n_{\text{Cl}_2})$, soit, comme ces espèces sont gazeuses, à une relation supplémentaire à l'équilibre chimique : $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2(x_{\text{O}_2} + x_{\text{Cl}_2})$.

La variance diminue donc de 1, et vaut $v = 2$: à l'équilibre chimique à T et P imposées, la composition du système est parfaitement déterminée.

Remarque : une fois encore je ne sais pas la réponse attendue par un calcul séparé pour chacune des réactions, mis à part $v = 2$ car il y a une relation supplémentaire imposée par la stœchiométrie, qui ne s'écrit $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2x_{\text{O}_2}$ ou $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2x_{\text{O}_2}$ que si seul l'un des équilibres (3) ou (4) s'établit. Le problème est que le passage direct au cas où les 2 réactions sont simultanées est impossible.

II.B.3)

Du point de vue qualitatif :

- les deux réactions de production de dichlore et de dioxygène sont exothermiques, donc favorisées par une température basse (loi de van't Hoff) ;
- lorsque la température baisse, $\Delta_r G_4^\ominus$ décroît plus rapidement que $\Delta_r G_3^\ominus$, donc la réaction (4) est favorisée par rapport à la réaction (3). La production de dichlore est favorisée par rapport à celle du dioxygène lorsque la température est basse.

La production de dichlore est donc favorisée par des basses températures que ce soit globalement et par rapport à la production de dioxygène.

Par rapport à la pression, les deux réactions conduisent dans le sens direct à une diminution de la quantité de gaz : la production de dichlore (et de dioxygène) est favorisée par une pression élevée d'après la loi de Le Châtelier.

Remarque : de manière plus qualitative, les équations-bilans donnent

$$Q_3 = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}} P^{\ominus 1/2}}{P_{\text{HCl}}^2} ; Q_4 = \frac{P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^{\ominus}}{P_{\text{HCl}}^4}$$

soit

$$\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)_{\text{éq}} = \left(\frac{Q_4}{Q_3^2} \right)_{\text{éq}} = \frac{K_4^\ominus}{K_3^{\ominus 2}} = \exp \left(\frac{2\Delta_r G_3^\ominus - \Delta_r G_4^\ominus}{RT} \right)$$

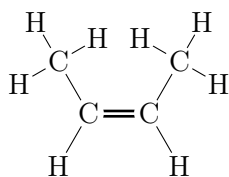
Par conséquent, $(P_{\text{Cl}_2})_{\text{éq}} > (P_{\text{O}_2})_{\text{éq}}$ si $2\Delta_r G_3^\ominus > \Delta_r G_4^\ominus$ donc d'après le graphique si $T < 800 \text{ K}$.

Partie III - Addition des halogènes sur les alcènes

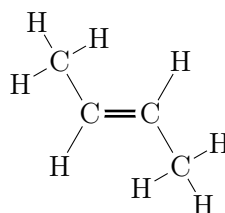
III.A - Stéréochimie de l'addition du dibrome sur les alcènes

III.A.1)

- le butène est une chaîne linéaire à 4 carbones $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$;
- dans le but-2-ène, la double liaison est située entre C_2 et C_3 (on note le carbone de plus petit indice) ;
- une double liaison $\text{C}=\text{C}$ est (Z) lorsque les substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, (E) lorsqu'ils sont de chaque côté ;
- ici les substituants $-\text{H}$ et $-\text{CH}_3$ sont identiques sur chacun des carbones, donc dans la forme (Z) les groupes méthyle sont du même côté de la liaison, de même que les atomes d'hydrogène ;
- si on souhaite invoquer les règles de priorité, $-\text{CH}_3 > -\text{H}$ car $Z_{\text{C}} > Z_{\text{H}}$, on retrouve le résultat précédent.



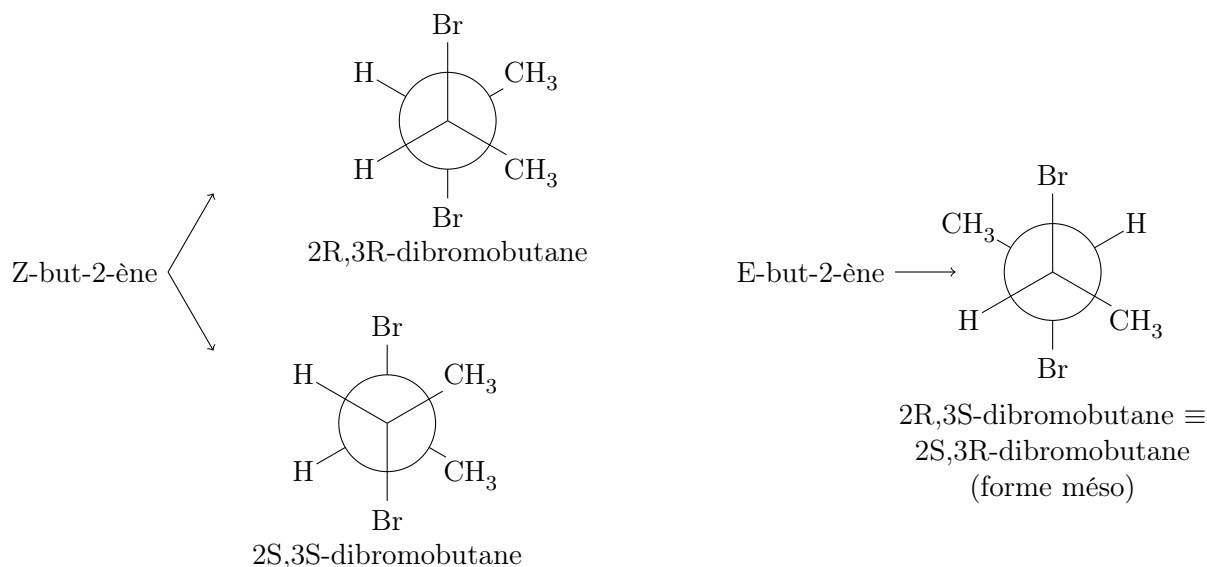
(Z)-but-2-ène



(E)-but-2-ène

III.A.2)

Les 2 atomes de brome s'ajoutent de part et d'autre du plan de la double liaison, mais le premier atome de brome se fixe indifféremment sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison, et de l'un ou l'autre des côtés du plan de la double liaison.



III.A.3)

Les solutions obtenues ne présentent pas d'activité optique puisque l'une est un mélange racémique, l'autre une solution d'une forme méso optiquement inactive.

III.B - Cinétique de l'addition du dibrome sur les alcènes

III.B.1)

D'après les données, $[Alc]_0 = 100[Br_2]_0 \gg [Br_2]_0$, donc au cours de l'expérience $[Alc] \approx [Alc]_0$, ce qui permet de déterminer l'ordre partiel par rapport à Br_2 .

Une régression linéaire sur $\ln[Br_2] = f(t)$ donne

$$\ln[Br_2] = -8,11 - 0,0135 \cdot t$$

avec un coefficient de régression $R \approx 1$ (trop beau pour être honnête), donc l'évolution de $[Br_2]$ est bien représentée par la loi

$$[Br_2](t) = [Br_2]_0 e^{-0,0135t} = [Br_2]_0 e^{-k_1 t}$$

Il s'agit bien d'une cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse $k_{Br_2} = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de Br_2 est divisée par 2 par rapport à sa valeur initiale : $[Br_2](t_{1/2}) = [Br_2]_0 e^{-k_1 t_{1/2}} = [Br_2]_0 / 2$, soit

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{Br_2}} = 51,3 \text{ min}$$

III.B.2)

Dans la seconde expérience, l'alcène est toujours en excès, donc sa concentration est constante au cours de la réaction.

Dans cette expérience la concentration d'alcène est égale au double de sa valeur dans la première expérience, tandis que le temps de demi-réaction est divisé par 2, ce qui est équivalent à une constante de

vitesse doublée. Ces résultats suggèrent que la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration d'alcène, bien qu'il soit vraisemblablement téméraire de conclure sur deux expériences seulement. Par conséquent $k_{\text{Br}_2} = k[\text{Alc}]$ et

$$v = k[\text{Alc}][\text{Br}_2]$$

La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à l'alcène, et d'ordre total 2.

On déduit la constante de vitesse k des résultats de la première expérience

$$k = \frac{k_{\text{Br}_2}}{[\text{Alc}]} = 0,45 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Deuxième problème : plaque à induction

Partie IV - Préliminaire : calcul de champ magnétique

IV.A -

- invariance par rotation autour de Oz : les composantes de $\vec{B}$ en coordonnées cylindriques sont indépendantes de θ ;
- tout plan méridien est un plan d'antisymétrie des courants, donc au point M , $\vec{B}$ est dans le plan de méridien $(M, \vec{u}_z, \vec{u}_r)$ passant par M : $B_\theta = 0$;

Donc $\vec{B} = B_r(r, z)\vec{u}_r + B_z(r, z)\vec{u}_z$.

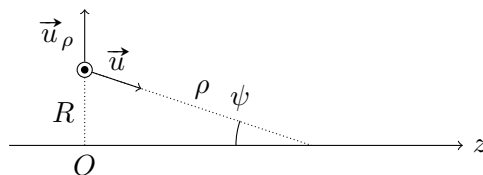
IV.B -

IV.B.1)

En tout point de l'axe Oz , le champ magnétique appartient à l'intersection des plans méridiens donc à l'axe Oz : $\vec{B}(r=0, z) = B(z)\vec{u}_z$.

D'après la relation de Biot et Savart

$$B(z) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_{\text{spire}} \frac{(\mathrm{d}\vec{\ell} \wedge \vec{u}) \cdot \vec{u}_z}{\rho^2} = \frac{\mu_0 I}{4\pi \rho^2} \int_{\text{spire}} R \mathrm{d}\theta (-\vec{u}_\rho \cdot \vec{u}) = \frac{\mu_0 I R}{2\rho^2} \sin \psi = \frac{\mu_0 I}{2R} \sin^3 \psi$$



⊗

$$B(z) = \frac{\mu_0 I}{2R} \frac{1}{(1 + (z/R)^2)^{3/2}}$$

IV.B.2)

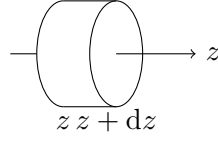
$$B_0 = B(z=0) = \frac{\mu_0 I}{2R}$$

variation relative du champ entre $z=0$ et $z=R/4$

$$\frac{B(z=R/4) - B_0}{B_0} = \frac{1}{(1 + 1/16)^{3/2}} - 1 = -0,087$$

IV.C -

IV.C.1)



$$\phi_{\text{sortant}} = -\phi(z) + \phi(z + dz) + \phi_{\text{latéral}} = \frac{\partial \phi}{\partial z} dz + \phi_{\text{latéral}}$$

où $\phi(z)$ désigne le flux à travers le disque d'abscisse z orienté dans le sens des z croissants. Pour des valeurs faibles de r , le champ magnétique est pratiquement uniforme sur ces disques :

$$\phi(z) = \iint \vec{B}(0, z) \cdot dS \vec{u}_z \approx \pi r^2 B_z(0, z) ; \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = \pi r^2 \frac{\partial B_z}{\partial z}(0, z)$$

Sur la paroi latérale, r est constant et les variations de z sont négligeables

$$\phi_{\text{latéral}} = \iint \vec{B} \cdot dS \vec{u}_r = \iint B_r(r, z) dS \approx B_r(r, z) 2\pi r dz$$

$$\phi_{\text{sortant}} = \left(\pi r^2 \frac{\partial B_z}{\partial z}(0, z) + B_r(r, z) 2\pi r \right) dz$$

Comme le champ magnétique est à flux conservatif et que le cylindre est une surface fermée $\phi = 0$, d'où la forme de la composante radiale du champ

$$B_r(r, z) = -\frac{r}{2} \frac{\partial B_z}{\partial z}(0, z)$$

IV.C.2)

De l'expression du champ sur l'axe, on tire celle de la composante radiale

$$B_z(0, z) = B_0 \left(1 + \frac{z}{R}\right)^{-3/2} ; \quad \frac{\partial B_z}{\partial z} = -B_0 \frac{3z}{R^2} \left(1 + \frac{z}{R}\right)^{-5/2}$$

$$B_r(r, z) = B_0 \frac{3zr}{2R^2} \left(1 + \frac{z}{R}\right)^{-5/2} = \frac{3zr}{2(z^2 + R^2)} B_z(0, z)$$

Donc en $z = R/4$

$$\frac{B_r(r, R/4)}{B_z(0, R/4)} = \frac{3(R/4)r}{2(R^2/16 + R^2)} = \frac{6z}{17R}$$

La composante radiale est négligeable devant la composante axiale si $6z/17R \ll 1$

$$z \ll \frac{17}{6} R \approx 3R$$

IV.D -

Mesure du champ magnétique avec une sonde à effet Hall.

Partie V - Étude des courants de Foucault

V.A - Modélisation

V.A.1)

a)

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$$

b) Pour un milieu linéaire homogène et isotrope, $\vec{H}$ dépend linéairement de $\vec{B}$

$$\vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{B}$$

où μ_r est indépendant des champs, mais peut dépendre de la fréquence.

V.A.2)

La continuité de la composante normale de $\vec{B}$ au passage air-plaque est une conséquence de l'équation de Maxwell [M.3] traduisant la conservativité du flux de $\vec{B}$: $\text{div } \vec{B} = 0$.

V.A.3)

La composante normale du champ sur la plaque est B_z ; d'après l'énoncé (champ uniforme égal à sa valeur sur l'axe avant l'introduction de la plaque, système de N spires identiques, multiplication de la composante normale par μ_r après introduction de la plaque)

$$B_z(r, \theta, z = 0^+) = N \mu_r B_0 = \frac{N \mu_0 \mu_r I}{2\pi R} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ T}$$

V.B - Calcul des courants de Foucault dans la plaque

V.B.1)

Comparaison des termes de l'équation de Maxwell-Ampère

$$\frac{\|\vec{j}\|}{\varepsilon_0 \left\| \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\|} \approx \frac{\sigma E}{\varepsilon_0 \omega E} = \frac{\sigma}{2\pi \varepsilon_0 f} = 4,5 \cdot 10^{12} \gg 1$$

Le terme de courant de déplacement $\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ est négligeable, ce qui revient à se placer dans l'ARQS

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu \vec{j} = \mu \sigma \vec{E}$$

V.B.2)

D'après les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère simplifiée

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = -\overrightarrow{\text{rot}} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B})}{\partial t} = -\frac{\partial(\mu \sigma \vec{E})}{\partial t} = -\mu \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$$

- d'après le formulaire $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div } \vec{E} - \Delta \vec{E}$;
- dans l'ARQS les conducteurs ne sont pas chargés, donc l'équation de Maxwell-Gauss donne $\text{div } \vec{E} = \rho/\varepsilon_0 = 0$;
- en supposant σ uniforme, $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = -\Delta \vec{E} = -(\Delta \vec{j})/\sigma$.

On obtient l'équation de diffusion

$$\frac{\Delta \vec{j}}{\sigma} = \mu \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} ; \Delta \vec{j} = \mu \sigma \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$$

En passant en notation complexe $\frac{\partial \underline{j}}{\partial t} = i\omega \underline{j}$, d'où l'équation

$$\Delta \underline{j} = i\mu \sigma \omega \underline{j}$$

V.B.3)

- les courants dans l'inducteur sont sinusoïdaux de pulsation ω , il en va de même pour le champ électromagnétique créé car les équations de Maxwell sont linéaires ;
- le système est invariant par rotation autour de l'axe Oz , donc les composantes des champs en coordonnées cylindriques sont indépendantes de θ ;
- les plans méridiens sont des plans d'antisymétrie pour les courants circulant dans l'inducteur, qui sont la source du champ électromagnétique créé. Donc en tout point M le champ électrique est orthogonal au plan méridien $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_z)$ passant par ce point

$$\vec{E} = \underline{E}(r, z)e^{i\omega t}\vec{u}_\theta$$

- Dans la plaque $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, donc

$$\vec{j} = \underline{j}(r, z)e^{i\omega t}\vec{u}_\theta$$

V.B.4)

D'après le formulaire

$$\vec{\Delta j}(r, z)e^{i\omega t}\vec{u}_\theta = \left(\Delta \underline{j} - \frac{\underline{j}}{r^2} \right) e^{i\omega t}\vec{u}_\theta$$

Puis pour $\underline{j}(r, z) = r \cdot \underline{g}(z)$

$$\Delta \underline{j}(r, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \underline{j}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \underline{j}}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \underline{g}(z) + r \frac{d^2 \underline{g}}{dz^2} = \frac{\underline{j}}{r^2} + r \frac{d^2 \underline{g}}{dz^2}$$

D'où

$$\vec{\Delta j}(r, z)e^{i\omega t}\vec{u}_\theta = r \frac{d^2 \underline{g}}{dz^2} e^{i\omega t}\vec{u}_\theta$$

En reportant dans l'équation $\vec{\Delta j} = i\mu\sigma\omega \vec{j}$

$$r \frac{d^2 \underline{g}}{dz^2} e^{i\omega t}\vec{u}_\theta - i\sigma\omega\mu r \underline{g} e^{i\omega t}\vec{u}_\theta = \vec{0}$$

soit après simplifications

$$r \frac{d^2 \underline{g}}{dz^2} - i\sigma\omega\mu r \underline{g} = 0$$

V.B.5)

Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre à coefficients constants, dont l'équation caractéristique $\underline{r}^2 - i\sigma\mu\omega = \underline{r}^2 - e^{i\pi/2}\sigma\mu\omega = 0$ a pour racines

$$\underline{r} = \pm e^{i\pi/4} \sqrt{\sigma\mu\omega} = \pm \frac{1+i}{\sqrt{2}} \sqrt{\sigma\mu\omega} = \pm \frac{1+i}{\delta}$$

La solution générale s'écrit alors

$$\underline{g}(z) = \underline{C}e^{-(1+i)z/\delta} + \underline{C}'e^{(1+i)z/\delta} = \underline{C}e^{-(1+i)z/\delta}$$

car la plaque occupe le demi-espace $z > 0$, et la solution physique doit être bornée.

V.B.6)

On déduit du calcul précédent

$$\underline{j}(r, z) = \underline{C}re^{-(1+i)z/\delta}$$

V.B.7)

a) L'équation de Maxwell-Faraday s'écrit

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = (\vec{\text{rot}} \vec{j})/\sigma = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -i\omega \vec{B}; \quad \vec{B} = \frac{i \vec{\text{rot}} \vec{j}}{\sigma\omega}$$

D'après le formulaire

$$\vec{\text{rot}}(\vec{j}) = \vec{\text{rot}}(r\vec{g}(z)e^{i\omega t}\vec{u}_\theta) = \left(-r\frac{d\vec{g}}{dz}\vec{u}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial r^2\vec{g}}{\partial r}\vec{u}_z\right)e^{i\omega t} = \left((1+i)\frac{r}{\delta}\vec{u}_r + 2\vec{u}_z\right)\vec{g}e^{i\omega t}$$

Dans la plaque

$$\vec{B} = \frac{i}{\sigma\omega} \left((1+i)\frac{r}{\delta}\vec{u}_r + 2\vec{u}_z\right)\vec{g}e^{i\omega t} = \frac{i\underline{C}}{\sigma\omega} \left((1+i)\frac{r}{\delta}\vec{u}_r + 2\vec{u}_z\right)e^{-z/\delta}e^{i(\omega t - z/\delta)}$$

b) D'après la question V.A.3, $B_z(r, \theta, z = 0^+) = N\mu_r B_0$, tandis que le calcul précédent donne $B_z(z = 0^+) = 2i\underline{C}/(\sigma\omega)$, donc

$$\underline{C} = \frac{\mu_r \sigma \omega N B_0}{2i}$$

V.B.8)

Le vecteur densité de courant s'écrit en notation complexe

$$\vec{j} = \frac{\mu_r \sigma \omega N B_0}{2i} r e^{-z/\delta} e^{i(\omega t - z/\delta)} \vec{u}_\theta = \frac{\mu_r \sigma \omega N B_0}{2} r e^{-z/\delta} \frac{1}{i} e^{i(\omega t - z/\delta)} \vec{u}_\theta$$

soit en notation réelle

$$\vec{j} = \frac{\mu_r \sigma \omega N B_0}{2} r e^{-z/\delta} \sin(\omega t - z/\delta) \vec{u}_\theta$$

V.B.9)

D'après l'équation de diffusion (5) δ est une longueur, qui représente la distance caractéristique sur laquelle la densité de courant et le champ électromagnétique s'atténuent dans la plaque (terme $e^{-z/\delta}$).

$$\delta = \frac{2}{\mu\sigma\omega} = 0,16 \text{ mm} \ll e = 5 \text{ mm}$$

La validité de l'approximation du milieu semi-infini pour la plaque est donc vérifiée.

V.B.10)

L'épaisseur de peau δ diminue quand la perméabilité relative μ augmente.

En réponse à un champ magnétique appliqué variable, des courants induits apparaissent dans la plaque, et sont à l'origine d'un champ magnétique qui s'oppose aux variations du champ magnétique appliqué. Ce champ est d'autant plus intense que la perméabilité est grande, donc l'efficacité du phénomène d'induction augmente avec la perméabilité, ce qui se traduit par une décroissance plus rapide des champs dans la plaque.

V.C - Puissance dissipée

V.C.1)

$$p_v(r, z, t) = \vec{j} \cdot \vec{E} = \frac{\vec{j}^2}{\sigma} = \sigma \left(\frac{\mu_r \omega N B_0}{2} \right)^2 r^2 e^{-2z/\delta} \sin^2(\omega t - z/\delta)$$

En moyenne temporelle $\langle \sin^2(\omega t - z/\delta) \rangle = 1/2$, d'où

$$\langle p_v(r, z) \rangle = \frac{\sigma}{8} (\mu_r \omega N B_0)^2 r^2 e^{-2z/\delta}$$

V.C.2)

La puissance moyenne dissipée s'obtient par intégration sur le cylindre

$$P = \iiint \langle p_v \rangle r dr d\theta dz = \frac{\sigma}{8} (\mu_r \omega N B_0)^2 2\pi \int_0^a r^3 dr \int_0^e e^{-2z/\delta} dz$$

Les intégrales valent

$$\int_0^a r^3 dr = \frac{a^4}{4} ; \int_0^e e^{-2z/\delta} dz = -\frac{\delta}{2} \left[e^{-2z/\delta} \right]_0^e = \frac{\delta}{2} (1 - e^{-2e/\delta}) \approx \frac{\delta}{2}$$

Donc

$$P = \frac{\sigma}{8} (\mu_r \omega N B_0)^2 2\pi \frac{a^4}{4} \frac{\delta}{2} = \frac{\pi}{32} \sigma \delta (\mu_r \omega N B_0 a^2)^2$$

V.C.3)

Comme $\delta \propto 1/\sqrt{\omega}$, la puissance dissipée dans la plaque est proportionnelle à $\omega^{3/2}$; pour augmenter cette puissance il est intéressant d'augmenter la fréquence du courant dans l'inducteur, donc de choisir une fréquence de 20 kHz plutôt que la fréquence 50 Hz du secteur : la puissance dissipée est multipliée par 8000

V.C.4)

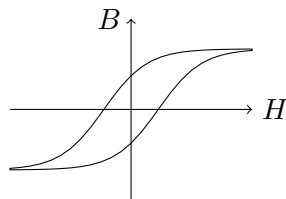
Comme $\delta \propto 1/\sqrt{\mu_r}$, la puissance dissipée est également proportionnelle à $\mu_r^{3/2}$, d'où l'intérêt de l'utilisation d'un matériau magnétique de perméabilité élevée, plutôt qu'un matériau non magnétique ($\mu_r \approx 1$). Si $\mu_r = 100$, P est multipliée par 1000.

V.C.5)

Avec les données de l'énoncé, $P = 1,22 \text{ kW}$, de l'ordre de grandeur des puissances affichées.

V.C.6)

a)



b) Les grandeurs varient périodiquement à la fréquence f d'alimentation de l'inducteur. Si on considère la valeur moyenne sur un cycle :

$$\langle p^{hyst} \rangle = \frac{1}{T} \int_{cycle} \vec{H} \cdot d\vec{B} = fA$$

c) Cette puissance est dissipée sous forme de chaleur et contribue à augmenter P .

Partie VI - Thermodynamique

VI.A - Ordre de grandeur

- capacité thermique de l'ensemble casserole et eau : $C = m_e c_e + mc = 4,4 \text{ kJ K}^{-1}$;
- premier principe : $C(T_1 - T_0) = Q = P\Delta t$;

$$\Delta t = \frac{C(T_1 - T_0)}{P} = 205 \text{ s}$$

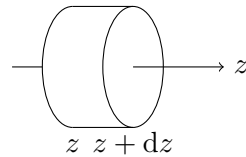
VI.B - Conduction thermique

VI.B.1)

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \vec{u}_z$$

VI.B.2)

Bilan sur la couche comprise entre z et $z + dz$ (seuls les transferts conductifs selon $\vec{u}_z$ interviennent) :



- flux thermique à travers la section d'abscisse z orienté selon les z croissants

$$\phi(z) = \iint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} = \iint j_Q(z, t) \vec{u}_z \cdot d\vec{S} \vec{u}_z = j_Q(z, t) \pi a^2$$

- flux thermique reçu par la couche

$$\phi_r = \phi(z) - \phi(z + dz) = -\frac{\partial \phi}{\partial z} dz = -\pi a^2 dz \frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

- capacité thermique isobare de la couche

$$dC_p = c dm = \rho c dV = \rho c \pi a^2 dz$$

- premier principe appliqué au volume (transformation isobare) pendant dt

$$dH = \delta Q ; dC_p dT = \phi_r dt ; \rho c \pi a^2 dz dT = -\pi a^2 dz \frac{\partial j_Q}{\partial z} dt ; \rho c dT = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dt$$

soit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

– Loi de Fourier : $j_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$, d'où

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{équation de la chaleur})$$

En dérivant l'équation de la chaleur par rapport à z

$$\rho c \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \rho c \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = -\frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial j_Q}{\partial t} = -\frac{\partial^2 j_Q}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial^2 j_Q}{\partial z^2} = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial j_Q}{\partial t}$$

VI.B.3)

D'après la forme de la fonction f , $u = \sqrt{\alpha z^2/t}$ est une grandeur sans dimension, donc $[\alpha] = T \cdot L^{-2}$
Or l'analyse dimensionnelle de l'équation de la chaleur

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

donne

$$\frac{[f]}{L^2} = \left[\frac{\rho c}{\lambda} \right] \frac{[f]}{T} ; \left[\frac{\rho c}{\lambda} \right] = T \cdot L^{-2}$$

Par conséquent

$$\alpha = k \frac{\rho c}{\lambda} = k \rho^m c^n \lambda^p ; m = n = -p = 1$$

VI.B.4)

Remarque : l'énoncé n'est pas très cohérent, car pour pouvoir identifier j_Q à $f(u)$, $f(u)$ doit non seulement être solution de la même équation aux dérivées partielles, mais également vérifier les mêmes conditions initiale et aux limites, alors que dans son déroulement l'énoncé propose d'abord l'identification, avant d'aborder la condition à la limite $z = 0$, et sans s'intéresser à la condition initiale.

D'après la question V.B.2, j_Q vérifie la même équation aux dérivées partielles que f , et une condition analogue $z = 0$: $j_Q(z = 0, t > 0) = j_0 = \text{cste}$ et $f(z = 0, t > 0) = f(0) = K$. Si la condition initiale est la même, j_Q s'identifie à $f(u)$ et la condition en $z = 0$ s'écrit $j_Q(z = 0, t > 0) = j_0 = f(0) = K$

$$j_Q(z, t) = f(u) ; K = j_0$$

Remarque : il faudrait donc également vérifier la condition initiale.

- comme la température est uniforme à $t = 0$, $j_Q(z > 0, t = 0) = 0$ d'après la loi de Fourier ;
- $t = 0, z > 0$ correspond à $u \rightarrow +\infty$, donc $f(z > 0, t = 0) = \lim_{u \rightarrow \infty} f(u) = 0$ (mais il aurait fallu donner la valeur de l'intégrale $\int_0^\infty e^{-\nu^2} d\nu = \sqrt{\pi}/2$ pour faire cette vérification)
- f et j_Q vérifient bien la même condition initiale, ce qui permet l'identification ;

VI.B.5)

D'après la loi de Fourier

$$j_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$$

Pour obtenir le profil de température à un instant donné, il faut intégrer cette relation par rapport à z à t fixé. Comme $u = \sqrt{\alpha/t} z$, $dz = du \sqrt{t/\alpha}$

$$T(z, t) - T(z_0, t) = -\frac{1}{\lambda} \int_{z_0}^z j_Q(\xi, t) d\xi = -\frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\alpha}} \int_{u_0}^u f(\nu) d\nu$$

La condition qui permet d'achever le calcul est la condition en $z \rightarrow \infty$: comme la perturbation en $z = 0$ met un temps infini pour diffuser à l'infini, $T(z \rightarrow \infty, t) = T(z \rightarrow \infty, t = 0) = T_0$: la température à l'infini garde sa valeur initiale. On prend alors $z_0 = \infty$, d'où

$$T(z, t) = T(z \rightarrow \infty, t) - \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\alpha}} \int_{\infty}^u f(\nu) d\nu = T_0 + \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\alpha}} \int_u^{\infty} f(\nu) d\nu$$

VI.B.6)

Comme la plaque est chauffée par la puissance P entrant en $z = 0$, la température est en tout point croît avec le temps. L'attribution des courbes est donc : $t = 5 \text{ s} \leftrightarrow (1)$, $t = 10 \text{ s} \leftrightarrow (2)$ et $t = 20 \text{ s} \leftrightarrow (3)$.

La température initiale est 20°C , donc on atteint 90°C lorsque $\Delta T = 70^\circ\text{C} = 70 \text{ K}$. Pour $z = e = 5 \text{ mm}$ le point est situé entre (2) et (3) : l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour atteindre 90°C est de l'ordre de 10 s. Cette valeur est négligeable devant le temps nécessaire pour porter l'ensemble à 90°C : le temps de chauffe de la plaque est négligeable devant le temps de chauffe total.