

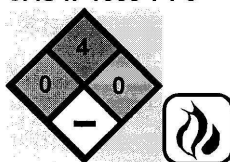
# CONCOURS COMMUN 2000

## DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

### Epreuve de Physique et Chimie (toutes filières)

Lundi 22 mai 2000 de 08h00 à 12h00

Hydrogène  
CAS n°1333-74-0



**Danger!**  
**Inflammable**

#### Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 12 pages (6 recto-verso) ainsi qu'une page intitulée « document-réponse ».

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

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette à code à barres correspondante.

#### Instructions spécifiques à l'épreuve de Physique et Chimie :

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

Les candidats inséreront le document-réponse dans les autres feuilles de composition après y avoir reporté leur code d'inscription.

---



---

*Hydrogène* : découvert par Henry Cavendish en 1766,  
nommé par Lavoisier (du grec hudôr, eau, et gennân, engendrer)  
Corps simple gazeux, très léger, qui entre dans la composition de l'eau.  
C'est l'élément le plus abondant dans l'univers.

---



---

## Sommaire

- I – Etude de modèles atomiques pour l'atome d'hydrogène : Thomson et Bohr
- II – Utilisation du dihydrogène dans les ballons sondes
- III – Détection de l'hydrogène interstellaire
- IV – Déplacement isotopique du spectre de l'hydrogène ; hydrures
- V – Réactivité du dihydrogène avec le dioxygène : cinétique
- VI – Réactivité du dihydrogène avec le dioxygène : moteur d'Ariane V
- VII – Réactivité du dihydrogène avec le dioxygène : pile à combustible

## Données

### Constantes :

Permittivité du vide :	$\varepsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Célérité de la lumière :	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron Volt :	$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Accélération de pesanteur :	$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$
Constante de Rydberg pour l'isotope $^1\text{H}$ :	$R_H = 109\,740 \text{ cm}^{-1}$

### Masses :

Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{air}} = 29 \quad M_{\text{H}_2} = 2 \quad M_{\text{O}_2} = 32$$

Masses atomiques :

On note  $m_H$  et  $m_D$  les masses respectives des noyaux de  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  (deutérium)

$m_H = 1,00782 \text{ u}$  ;  $m_D = 2,0141 \text{ u}$  ; avec u unité de masse atomique

Pour l'électron,  $m_e = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u} \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

### Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  :  $\Delta_f H^\circ = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacités thermiques isobares :  $\text{H}_{2(g)}$  :  $C_{p1} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T$   
(en  $\text{J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  $\text{H}_{2\text{O}(g)}$  :  $C_{p2} = 30,54 + 10,29 \cdot 10^{-3} \cdot T$

Potentiel standard de  $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  :  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$

# PHYSIQUE

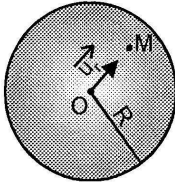
## I – Genèse d'un modèle atomique

On effectue une courte approche historique d'un modèle pour l'atome d'hydrogène. Aucune connaissance préalable n'est requise ni sur les modèles, ni en atomistique.

### Un modèle globuleux pour l'hydrogène atomique (1902)

Sir Joseph-John Thomson (1856-1940), Nobel 1906

Proton sphérique  
uniformément chargé



L'anglais J.J. Thomson proposa de représenter le noyau comme une sphère finie de centre O, de rayon R, chargée avec une densité uniforme de charge volumique  $\rho$ .

La charge totale de la sphère est celle du noyau :  $+e$ .

Soit un point M de coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  et les vecteurs unitaires des coordonnées sphériques  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$

$$\vec{OM} = r \cdot \vec{u}_r$$

#### I-1 Calcul du champ électrique au point M

- I-1-a Exprimer la densité volumique de charge  $\rho$  du noyau en fonction de  $e$  et  $R$ .
- I-1-b Donner la direction de  $\vec{E}$  au point M en la justifiant.
- I-1-c De quelles variables spatiales  $\vec{E}$  au point M dépend-il ? Justifier.
- I-1-d Déterminer  $\vec{E}$  en fonction de  $\rho$ ,  $\epsilon_0$  et  $\vec{OM}$  pour un point M à l'intérieur de la sphère.

#### I-2 Étude du mouvement d'oscillation de l'électron

Dans ce modèle, l'électron n'est soumis qu'à la force d'attraction du noyau dans le repère galiléen lié à ce dernier. L'électron de masse  $m_e$  est au point M et reste à l'intérieur du noyau ( $r < R$ ).

- I-2-a Démontrer que  $\frac{d^2 \vec{OM}}{dt^2} + \omega_0^2 \cdot \vec{OM} = \vec{0}$ .

Exprimer la fréquence  $f_0$  de cet oscillateur harmonique en fonction uniquement de  $e$ ,  $R$ ,  $\epsilon_0$  et  $m_e$ .

- I-2-b La plus petite fréquence observée à l'époque dans le spectre de l'hydrogène atomique était  $f_{\min} = 460 \text{ THz} = 460 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ . En déduire une valeur numérique  $R_{\max}$  majorant  $R$ . C'est l'ordre de grandeur du rayon du noyau.

#### I-3 Critique du modèle

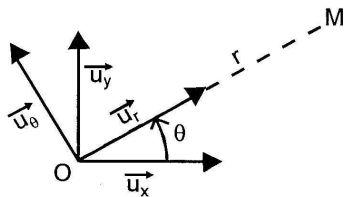
Quelle est l'estimation actuelle du rayon du noyau d'hydrogène ?

Ce modèle a été rapidement abandonné au profit du modèle planétaire de Bohr suite aux expériences de Rutherford en 1912-1913.

## Un modèle planétaire pour l'hydrogène atomique (1913)

Niels Bohr (1885-1962), Nobel 1922

Si le modèle de Bohr ne permet pas de décrire l'atome d'hydrogène de manière correcte, ce dinosaure de l'atomistique a néanmoins l'immense mérite de donner accès aux ordres de grandeur caractéristiques de l'atome et d'introduire la quantification de manière très simple.



Le noyau ponctuel est fixe en O. L'électron est en M. On se place dans le référentiel du noyau ( $\mathcal{R}$ ) lié à la base orthonormée directe  $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ .

Il est supposé galiléen.

$(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$  est le repère de projection polaire.

En permanence,  $\vec{OM} = r \cdot \vec{u}_r$

### I-4 Éléments cinétiques du mouvement circulaire de l'électron

L'électron décrit une trajectoire circulaire de centre O et de rayon  $r$ . Sa masse est  $m_e$ . On admettra que la seule force non négligeable sur l'électron est la force d'interaction coulombienne noyau-électron :  $\vec{f} = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot \vec{u}_r$ .

- I-4-a Déterminer la norme  $v$  de la vitesse de l'électron dans ( $\mathcal{R}$ ) en fonction de  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $r$  et  $m_e$ .
- I-4-b Déterminer la norme  $L$  du moment cinétique orbital par rapport à O de l'électron dans ( $\mathcal{R}$ ) en fonction de  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $r$  et  $m_e$ .
- I-4-c Démontrer que la force  $\vec{f}$  dérive d'une énergie potentielle  $E_p$  que l'on exprimera en fonction de  $e$ ,  $\epsilon_0$ , et  $r$ . On prendra  $E_p \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ .
- I-4-d En déduire l'énergie mécanique  $E$  de l'électron dans ( $\mathcal{R}$ ) en fonction de  $e$ ,  $\epsilon_0$ , et  $r$ .

### I-5 Équation aux dimensions

Sir Joseph Larmor (1857-1942) ; Jean Perrin (1870-1942), Nobel 1926

La puissance  $P$  rayonnée par un électron ayant une accélération  $a$  est donnée par la formule de Larmor :  $P = \frac{e^x \cdot a^y \cdot c^z}{6 \cdot \pi \cdot \epsilon_0}$ .

- I-5-a Déterminer les entiers  $x$ ,  $y$  et  $z$  par une analyse dimensionnelle.
- I-5-b Jean Perrin avait proposé en 1901 ce type de modèle planétaire (I-4). Expliquer pourquoi il semble incompatible avec la formule de Larmor.

**I-6** Quantification des éléments cinétiques

Pour expliquer le spectre de l'hydrogène, Bohr postula la quantification des éléments cinétiques de l'électron. Il en résulte que  $L = n \cdot \hbar$ ,  $n \in \mathbf{N}^*$ .  $\hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi}$

**I-6-a** Dédire que le rayon est quantifié en exprimant  $r_n$  en fonction de  $n$  et  $r_1$ , valeur de  $r_n$  pour  $n = 1$ . Exprimer le rayon de Bohr  $r_1$ , en fonction de  $e$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $m_e$  et  $h$  et le calculer.

**I-6-b** Dédire que l'énergie mécanique est quantifiée en exprimant  $E_n$  en fonction de  $n$  et  $E_1$ . Exprimer  $E_1$  en fonction de  $e$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $m_e$  et  $h$  et la calculer.

**I-6-c** L'électron passe du niveau  $p$  d'énergie  $E_p$  au niveau  $q$  d'énergie  $E_q$ ,  $p > q$ . Il y a émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  et de nombre d'onde  $\sigma$ .

On a  $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \alpha \cdot m_e \cdot \left( \frac{1}{q^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ . Exprimer  $\alpha$  en fonction de  $e$ ,  $h$ ,  $\varepsilon_0$  et  $c$ .

Calculer numériquement la constante spectrographique ( $\alpha \cdot m_e$ ).

*Cette synthèse des idées de Max Planck (quanta) et d'Ernest Rutherford (noyau ponctuel) a fait la force du modèle de Bohr à son époque.*

**I-7** Un problème à deux corps : le déplacement isotopique

*Harold C. Urey (1893-1981), Nobel 1934*

On admet la formule du **I-6-c**. On se place dans le référentiel barycentrique.

**I-7-a** Le noyau n'est pas immobile et a une masse  $m$ . En remarquant que  $\alpha$  reste constant, expliquer comment il suffit de corriger la formule précédente.

**I-7-b** L'hydrogène a deux isotopes naturels :  $^1\text{H}$  et le deutérium  $^2\text{H}$  noté D ; Le spectre de D est décalé par rapport à celui de H de  $\Delta\sigma = \sigma_D - \sigma_H$ .

Trouver  $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_H}$  en fonction de  $m_H$ ,  $m_D$ , et  $m_e$ .  $m_D > m_H$  (voir données)

Calculer numériquement cette valeur.

*Le deutérium (0,01% de l'hydrogène naturel) a été découvert en 1931 par Urey en observant dans le spectre de l'hydrogène les raies dues au déplacement isotopique.*

**I-8** Le magnéton de Bohr

La rotation de période  $T$  de l'électron autour du noyau crée un courant d'intensité  $I = \frac{e}{T}$  et un moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}_L$ .

**I-8-a** Exprimer  $\vec{\mathcal{M}}_L$  en fonction de  $e$ ,  $\theta$ ,  $r$  et des vecteurs de projection.

**I-8-b** Démontrer que  $\vec{\mathcal{M}}_L = -\gamma \cdot \vec{L}$  où  $\vec{L}$  est le moment cinétique orbital de l'électron par rapport à O. Exprimer le rapport gyromagnétique orbital  $\gamma$  en fonction de  $e$  et  $m_e$ .

**I-8-c** De la quantification du moment cinétique, déduire la valeur numérique du magnéton de Bohr  $\mu_B$ , valeur de  $\mathcal{M}_L$  pour  $n = 1$ .

*Le magnétisme électronique est vérifié par de très nombreuses expériences et utilisé dans de nombreux instruments de détection (RPE, RMN...).*



## II – Un hommage à Teisserenc de Bort

*Si le premier ballon sonde au dihydrogène est dû à Gustave Hermitte et Georges Besançon (1892), c'est incontestablement à l'ingéniosité et à la ténacité de l'atypique Léon Teisserenc de Bort (1855-1913), que nous devons la mise au point des techniques d'investigation par ballon-sonde et la première cartographie atmosphérique.*

On note (Oz) l'axe vertical ascendant,  $z = 0$  au niveau du sol.  $\vec{g} = -g \cdot \vec{u}_z$

### Étude de la troposphère

La troposphère est la partie de l'atmosphère terrestre inférieure à 10 km.

On la considère comme un gaz parfait de pression  $p(z)$ , de température  $T(z)$  et de volume massique  $v(z)$ . Au sol, on a la pression  $p_0$  et la température  $T_0$ .

Elle est en équilibre thermodynamique et mécanique et obéit à la loi polytropique empirique  $p^{-k}(z) \cdot T(z) = p_0^{-k} \cdot T_0$  avec  $k = 0,15$ . loi (1)

#### II-1 Questions préliminaires

**II-1-a** Comment peut-on qualifier la transformation correspondant au cas  $k = 0$  ?

**II-1-b** Définir les mots « *homogène* » et « *isotrope* ».

Caractérisent-ils la troposphère ?

**II-1-c** Donner l'équation d'état d'un gaz parfait liant  $p(z)$ ,  $v(z)$ ,  $R$ ,  $M_{\text{air}}$  et  $T(z)$ . loi (2)

**II-1-d** Exprimer la loi de la statique des fluides avec  $g$ ,  $\frac{dp}{dz}$  et  $v(z)$ . loi(3)

#### II-2 Détermination du gradient thermique

**II-2-a** Le gradient thermique est  $\overrightarrow{\text{grad}}(T(z)) = -\delta \cdot \vec{u}_z$ . Déduire  $\delta$  en fonction de  $k$ ,  $M_{\text{air}}$ ,  $g$  et  $R$  à partir des lois ((1), (2) et (3)).

Calculer numériquement  $\delta$ .

**II-2-b** Donner la loi de variation  $T(z)$  en fonction de  $T_0$ ,  $\delta$  et  $z$ .

#### II-3 Évolution du volume d'une quantité de gaz constante

On considère une quantité constante de  $n$  moles de gaz parfait à l'altitude  $z$  qui évolue dans la troposphère. On note  $\mathcal{V}(z)$  le volume qu'elle occupe à l'altitude  $z$  et  $\mathcal{V}_0$  son volume au sol.

Déterminer la loi  $\frac{\mathcal{V}(z)}{\mathcal{V}_0}$  en fonction de  $\delta$ ,  $z$ ,  $T_0$  et  $k$ .

*La troposphère fut dénommée ainsi en 1902 par Léon Teisserenc de Bort à partir de la racine « tropos », le changement. Il découvrit aussi la stratosphère.*

## Ascension d'un ballon sonde

Le ballon sonde dégonflé et instrumenté a une masse totale  $m_b = 1,2$  kg.

On gonfle au sol son enveloppe avec  $n_0$  moles de dihydrogène. Son volume est alors  $\mathcal{V}_0$ .

L'enveloppe reste fermée tant que son volume  $\mathcal{V}(z) < \mathcal{V}_{\max} = 10 \mathcal{V}_0$ .

Lorsque  $\mathcal{V}(z) = \mathcal{V}_{\max}$ , l'enveloppe se déchire et le ballon retombe au sol.

**II-4** Quels sont les avantages et les inconvénients du dihydrogène ?

**II-5** Phase ascensionnelle à enveloppe hermétiquement fermée

Sur ce ballon s'exerce une force de frottement  $\vec{F}_{\text{frottement}}$ .

La force totale s'exerçant sur le ballon est  $(F - m_b \cdot g) \cdot \vec{u}_z + \vec{F}_{\text{frottement}}$ .

**II-5-a** En effectuant un bilan des forces, déterminer le terme  $F$  en fonction de  $n_0$ ,  $g$ ,  $M_{\text{H}_2}$  et  $M_{\text{air}}$ .

**II-5-b** Calculer la valeur minimale  $n_{\min}$  de  $n_0$  pour que le ballon décolle.

**II-5-c** On admet le modèle de troposphère précédent. Durant l'ascension, on peut considérer que la pression et la température sont quasiment identiques à l'intérieur et à l'extérieur du ballon.

Calculer  $h$ , altitude maximale atteinte en prenant  $T_0 = 293$  K.

Commenter le résultat.

**II-6** Etude qualitative dans le cas d'une petite déchirure

Dans le cas d'une petite déchirure, le ballon ne retombe pas instantanément au sol. Il se vide lentement de son gaz. On propose une simulation graphique de sa descente.

Compléter les graphes  $F(t)$  et  $z(t)$  du document réponse fourni avec le sujet en n'oubliant pas d'y reporter votre code candidat.

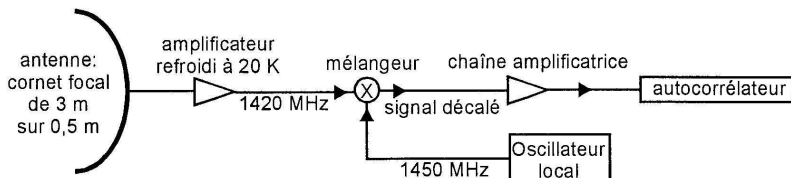
La représentation est qualitative, mais un soin particulier doit être apporté afin de respecter les lois de la physique étudiées précédemment.

*Les actuels ballons sont radio-sondes depuis 1927. Le problème de la récupération du matériel est ainsi secondaire. L'altitude atteinte par ce type de ballon est de l'ordre de 25-30km. Ils sont depuis une dizaine d'années remplis d'hélium.*

### III – Simulation d'un élément de radiotélescope

Inauguré en 1965, le radiotélescope décimétrique de Nançay a été créé pour étudier le décalage Doppler de la raie 21 cm de l'atome d'hydrogène due au couplage spin nucléaire-spin électronique. C'est un moyen privilégié d'étude de la cinématique de l'hydrogène interstellaire, et donc des mouvements dans l'univers.

De 1956 à 1967, de nombreux chercheurs ont travaillé à la très délicate mise au point de la chaîne de réception suivante.



On se propose de reproduire simplement le principe d'un mélangeur en TP en se plaçant 6 décades plus bas en fréquence.

#### III-1 Dédoublage de fréquence

Aucune connaissance préalable du AD633 n'est nécessaire.

On a deux tensions :  $a(t) = A \cdot \sqrt{2} \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f_a \cdot t)$   $f_a = 1420 \text{ Hz}$

$e_0(t) = E_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f_0 \cdot t + \varphi_0)$   $f_0 = 1450 \text{ Hz}$

misés aux entrées d'un multiplieur AD633 ; on obtient en sortie une tension :

$$m(t) = a(t) \cdot e_0(t)$$

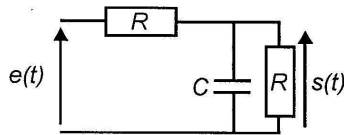
Démontrer que  $m(t)$  est la superposition de deux signaux sinusoïdaux de fréquence  $f$  et  $f' > f$  :  $m(t) = M \cdot [\cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t + \varphi_0) + \cos(2 \cdot \pi \cdot f' \cdot t + \varphi_0)]$

Calculer numériquement  $f$  et  $f'$ .



**III-2** Filtrage

On utilise le filtre suivant :

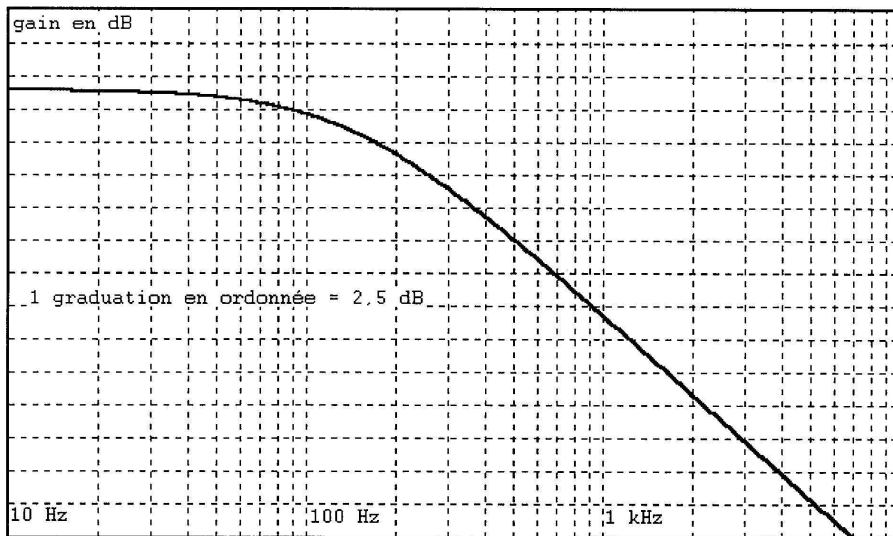


**III-2-a** En effectuant un schéma équivalent en BF (basse fréquence), puis un autre en HF (haute fréquence), déterminer sans calcul le type de ce filtre.

**III-2-b** Déterminer la fonction de transfert  $H(x)$  de ce filtre en fonction de  $x = \omega.R.C$ .

**III-2-c** Déterminer sa pulsation de coupure  $\omega_c$  en fonction de  $R$  et  $C$ .

**III-2-d** On a tracé ci dessous le diagramme de Bode en gain de ce filtre.



Déterminer un ordre de grandeur du produit  $R.C$ .

**III-2-e** En haute fréquence, pourquoi parle-t-on d'une intégration ?  
Comment vérifie-t-on cette propriété sur le diagramme de Bode en gain ?  
Vers quelle valeur tend alors le déphasage de  $s(t)$  par rapport à  $e(t)$  ?

**III-3** Le mélangeur

On place à l'entrée de ce filtre le signal  $m(t)$ . La sortie est alors  $s(t) = S \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t + \varphi_s) + S' \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f' \cdot t + \varphi_{s'})$ .

**III-3-a** Déterminer la valeur numérique de  $\frac{S}{S'}$  à partir du diagramme de Bode.

**III-3-b** Sachant que l'atténuation de la véritable chaîne de réception est bien supérieure, en déduire la valeur de la fréquence du *signal décalé* de la chaîne originale.

# CHIMIE

Après une courte étude de l'hydrogène atomique, nous nous intéresserons à la grande réactivité du dihydrogène avec le dioxygène.

## IV – Etude de l'hydrogène atomique

### IV-1 Déplacement isotopique du spectre de l'hydrogène

On a relevé en nm les 4 longueurs d'onde les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et son isotope naturel, le deutérium D ( $^2\text{H}$ ).

$\lambda_{\text{H}}$	656,11	486,01	433,94	410,07	Données à titre indicatif
$\lambda_{\text{D}}$	655,93	485,88	433,82	409,96	Données pour le IV-1-b

IV-1-a Rappeler la formule de Ritz.

IV-1-b On rappelle que la série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers le niveau d'énergie  $E_2$ .

Déterminer à cinq chiffres significatifs la constante de Rydberg  $R_{\text{D}}$  pour le deutérium. On précisera obligatoirement la méthode de calcul employée.

### IV-2 Niveaux énergétiques

En notant  $n$  le nombre quantique principal, préciser sans démonstration le nombre de spin-orbitales (ou nombre maximal d'électrons) d'un niveau d'énergie  $E_n$ .

### IV-3 Affinité électronique de l'hydrogène

IV-3-a Définir l'affinité  $\mathcal{A}$  de l'hydrogène en écrivant la réaction associée.

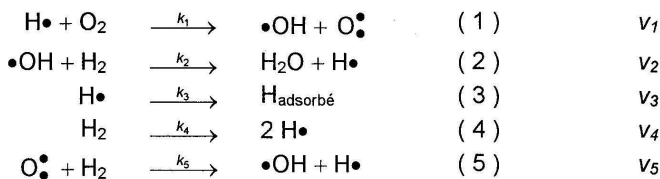
IV-3-b Sachant que la constante d'écran de la sous-couche 1s est  $\sigma_{1s} = 0,30$ , calculer  $\mathcal{A}$  en eV.

IV-3-c Les tables de données chimiques nous donnent :  $\mathcal{A} = 70 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$ . Comment expliquer cette valeur très surprenante par rapport au IV-3-b ?

IV-3-d Cette affinité faible, mais positive, limite l'existence des ions hydrures aux éléments les plus électropositifs. A quelle famille appartiennent ces derniers ?

## V – Synthèse de l'eau dans un réacteur

Le mécanisme exact de la réaction  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  reste encore indéterminé. On peut néanmoins proposer dans le désordre le mécanisme réactionnel approché suivant :



**V-1** Préliminaires

**V-1-a** Identifier les trois phases du mécanisme et préciser leur nom ainsi que les réactions qui leurs sont associées.

**V-1-b** Quelles sont les charges des espèces  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}\bullet$  et  $\text{H}\bullet$  ?

**V-2** Vitesse de formation de l'eau

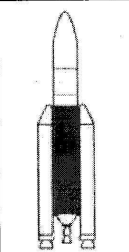
**V-2-a** Ecrire avec les vitesses  $v_i$  les équations traduisant l'approximation des états quasi stationnaires.

**V-2-b** Ecrire les vitesses  $v_i$  des 5 réactions en fonction des  $k_i$  et de la concentration des espèces (loi de Van't Hoff).

**V-2-c** Calculer  $v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$ , vitesse volumique de formation de l'eau en fonction de  $k_1, k_3, k_4, [\text{H}_2]$  et  $[\text{O}_2]$ .

**V-2-d** Pour  $[\text{O}_2] = \frac{k_3}{2.k_1}$ , que se passe-t-il ?

**VI – L'Étage Principal Cryotechnique d'Ariane V**

L'étage principal cryotechnique (EPC) et le moteur Vulcain		diamètre	5,4 m
		hauteur	30 m
		masse totale	170 tonnes
		poussée	100 tonnes
		contenance	25 tonnes d'hydrogène 130 tonnes d'oxygène liquides stockées à basse température
		temps de consommation	570 secondes

Source : CNES

Les ergols (carburant  $\text{H}_2$  et comburant  $\text{O}_2$ ) sont vaporisés et réchauffés à environ  $T_i = 298 \text{ K}$  avant d'être mélangés.

**VI-1** Préliminaires

**VI-1-a** On note  $x_0$  la fraction molaire initiale du comburant. Calculer  $x_0$ .

**VI-1-b** Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion entre les ergols ? Les ergols ne sont pas en proportion stœchiométrique. Lequel est en excès ?

**VI-1-c** Donner un ordre de grandeur des enthalpies standard de formation de  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ .

Par la suite, on notera  $n_0$  le nombre de moles total initial (comburant et carburant).

**VI-2** Température de flamme :

Etat initial :  $(1 - x_0) \cdot n_0$  moles de  $H_2$  et  $x_0 \cdot n_0$  moles de  $O_2$  gazeux à  $p^\circ$ ,  $T_i$ .

Etat final : gaz résiduel à  $p^\circ$ ,  $T_f$ .

On admet que l'air extérieur n'intervient pas lors de cette combustion.

La transformation est supposée isobare (à la pression  $p^\circ$ ) et adiabatique.

**VI-2-a** Donner la composition du gaz résiduel dans l'état final. On tiendra compte du fait qu'un ergol est en excès.

**VI-2-b** Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système entre l'état initial et l'état final.

**VI-2-c** Calculer la température de flamme adiabatique due à ce mélange en précisant bien votre raisonnement.

**VI-3** Puissance :

Evaluer l'ordre de grandeur de la puissance moyenne du moteur Vulcain.

## VII – La pile à combustible

*Inventée en 1839 par Sir William Robert Grove, elle prit de l'intérêt grâce à la conquête spatiale. Depuis les missions Apollo, une âpre compétition technologique s'est engagée car elle permet une propulsion propre dépassant de très loin les moteurs thermiques en rendement. Le tandem Mercedes-Ford a présenté l'an dernier la Nécars 4, une classe A avec de très honorables performances.*

*Objectif commercial annoncé : 2005...*

**VII-1** Compréhension de la pile

**VII-1-a** Dessiner la pile  $Pt \mid H_{2(g)} (1 \text{ bar}) \mid H_2O_{(l)}, KOH (1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid O_{2(g)} (1 \text{ bar}) \mid Pt$

Préciser sur ce schéma sa polarité et le sens de déplacement des électrons.

**VII-1-b** Noter sur le schéma la cathode, l'anode et leurs définitions.

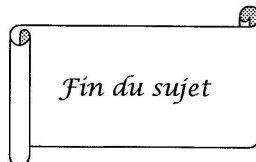
**VII-1-c** Quel type de conduction a-t-on dans la potasse ?

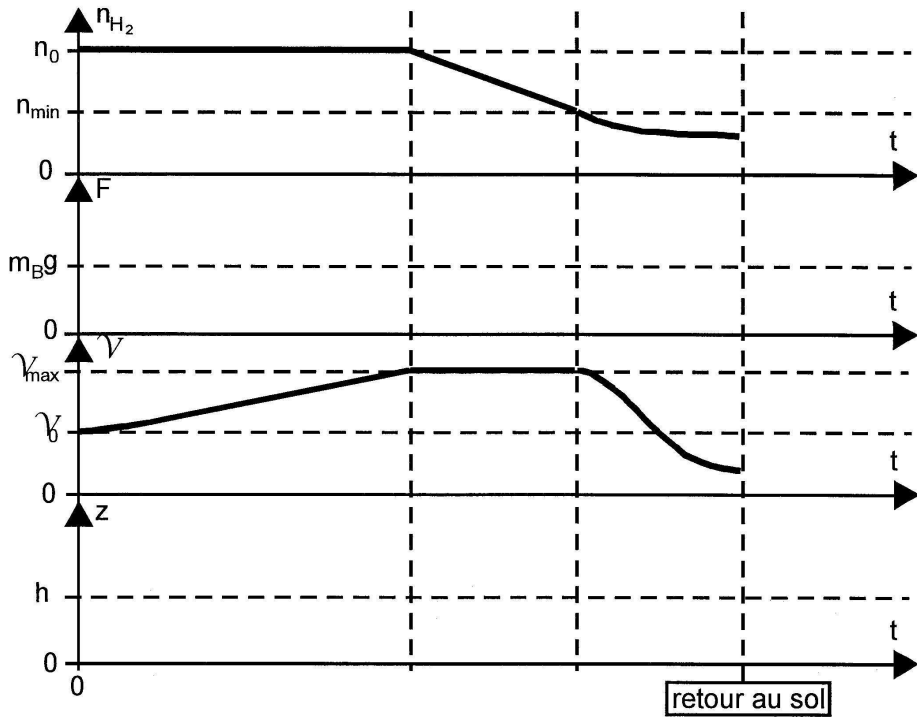
**VII-2** Etude de la pile

**VII-2-a** Ecrire les deux demi réactions ayant lieu aux deux électrodes dans le milieu électrolytique contenant la potasse.

**VII-2-b** Déterminer la formule de la force électromotrice de cette pile pour des pressions en dihydrogène et dioxygène de 1 bar.

**VII-2-c** Pour une pile de 10 kW, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en  $g \cdot h^{-1}$  en dihydrogène, puis en dioxygène.





Code candidat :