

Le sujet propose d'étudier dans un premier temps certaines propriétés de l'atome d'hydrogène, puis une utilisation de l'hydrogène dans une pile à combustible. Les deux parties du sujet sont indépendantes.

Les données suivantes pourront être utiles :

- Masse d'un proton : $m_p = 1,7 \cdot 10^{-27}$ kg
- Masse d'un électron : $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg
- Masse molaire de l'hydrogène : $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C
- Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J · s
- Énergie d'un photon de fréquence ν : $\mathcal{E} = h\nu$
- Permittivité du vide : $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$ F · m⁻¹
- Constante gravitationnelle : $\mathcal{G} = 6,7 \cdot 10^{-11}$ m³ · kg⁻¹ · s⁻²
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹
- Pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5$ Pa
- Enthalpie standard de formation à $T = 298 \text{ K}$: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = -285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Capacités molaires standards :
 - $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 75,291 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) = 29,355 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2) = 28,824 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Partie 1

À propos de l'atome d'hydrogène

I. Modèle planétaire de l'atome d'hydrogène

On considère l'atome d'hydrogène $\frac{1}{2}\text{H}$.

I.1. Quel est le numéro atomique Z de l'atome d'hydrogène ? Préciser la composition de cet atome.

On étudie dans la suite le mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome $\frac{1}{2}\text{H}$.

La force électrostatique subie par l'électron est dirigée selon la droite proton-électron. Cette force attractive a pour intensité $F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$, où e est la charge élémentaire et r la distance proton-électron.

I.2. L'interaction électrostatique est-elle toujours attractive ?

I.3. Exprimer l'intensité de l'interaction gravitationnelle F_g subie par l'électron de la part du noyau. On notera \mathcal{G} la constante gravitationnelle. Cette interaction est-elle toujours attractive ?

I.4. Calculer un ordre de grandeur du rapport F_g/F_e . En déduire que l'on peut négliger l'interaction gravitationnelle devant l'interaction électrostatique.

I.5. Placer sur un schéma, représentant le système mécanique étudié, la force électrostatique qui s'exerce sur l'électron et la base mobile adaptée à l'étude de son mouvement.

Pour décrire l'atome d'hydrogène, Rutherford a utilisé un modèle planétaire dans le cadre de la mécanique newtonienne : l'électron a un mouvement circulaire, de rayon r , autour du noyau supposé fixe. Par la suite, on considérera le proton comme immobile dans un référentiel galiléen.

I.6. A partir de la relation fondamentale de la dynamique, montrer que le mouvement de l'électron est uniforme.

I.7. En déduire l'expression de la vitesse de l'électron v en fonction de ε_0 , e , r et m_e .

I.8. Exprimer l'énergie cinétique de l'électron \mathcal{E}_c en fonction de ε_0 , e et r .

I.9. Déterminer l'expression de l'énergie potentielle \mathcal{E}_p associée à l'interaction électrostatique (On conviendra de choisir $\mathcal{E}_p(r \rightarrow \infty) = 0$).

I.10. Montrer que l'énergie mécanique \mathcal{E}_m de l'électron s'exprime sous la forme :

$$\mathcal{E}_m = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Commenter le signe.

Lors de l'étude de l'atome d'hydrogène, différents faits expérimentaux ont conduit Niels Bohr à formuler l'hypothèse suivante : l'électron ne peut se déplacer que sur certains cercles dont les rayons r_n obéissent à la loi (quantification du moment cinétique) :

$$L = n\hbar$$

où :

- L : moment cinétique de l'électron
- \hbar : constante de Planck réduite, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- n : nombre entier ≥ 1

I.11. Exprimer la norme du moment cinétique L en fonction de m_e , r_n et de sa vitesse v_n sur le cercle de rayon r_n .

I.12. En déduire l'expression de r_n en fonction des constantes ε_0 , e , \hbar , m_e et de n puis en fonction de r_1 et n .

I.13. Déterminer l'expression de \mathcal{E}_n , énergie mécanique de l'électron sur le cercle de rayon r_n , en fonction de ε_0 , e , \hbar , m_e et de n . En déduire que \mathcal{E}_n est de la forme :

$$\mathcal{E}_n = \frac{\mathcal{E}_1}{n^2}$$

On exprimera \mathcal{E}_1 en fonction de ε_0 , e et r_1 .

I.14. Calculer r_1 , puis calculer \mathcal{E}_1 en joule et en électronvolt ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

II. Spectre de l'atome d'hydrogène

II.1. Quelle est l'expression de la fréquence ν puis de la longueur d'onde λ d'un photon émis lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie \mathcal{E}_p à un niveau d'énergie \mathcal{E}_n ($p > n$) ?

En 1885, Joseph Balmer observe le spectre visible de l'atome d'hydrogène. Il constate que $1/\lambda$ est proportionnel à $\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2}$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_h \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right)$$

II.2. Déterminer l'expression de R_h en fonction de \mathcal{E}_1 , h et c .

II.3. À quelle valeur de n la série de raies de l'atome d'hydrogène observée par Joseph Balmer correspond-elle ?

II.4. Déterminer les longueurs d'onde des raies de cette série pour p allant jusqu'à 5. On prendra pour les applications numériques $R_h = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

II.5. Quel intervalle de longueurs d'onde définit habituellement le spectre visible ?

III. Observation du spectre de l'atome d'hydrogène : le spectroscopie à prisme

Pour observer au lycée le spectre visible de la lumière émise par une lampe à vapeur d'hydrogène, on utilise parfois un spectroscopie à prisme.

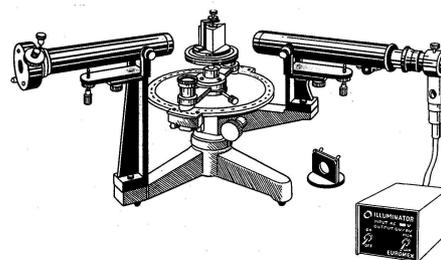
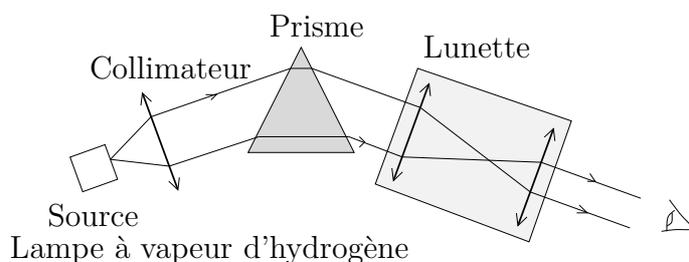


FIG. 1 – Spectroscopie à prisme

Le prisme est réalisé dans un milieu solide transparent d'indice de réfraction n , d'arête P et d'angle au sommet $A = \pi/3$. Le prisme est dans l'air d'indice de réfraction 1.

On étudie le trajet d'un rayon lumineux de longueur d'onde λ issu du faisceau parallèle incident émis par la source, contenu dans le plan de la figure perpendiculairement à l'arête P , arrivant en un point I de la face d'entrée du prisme.

La propagation de ce rayon est repérée successivement par les angles, θ_i , θ_r , θ'_r et θ'_i . L'ensemble de ces angles, ainsi que D et A sont repérés en convention trigonométrique et leur valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$.

III.1. Déterminer une relation liant A , θ_r et θ'_r .

III.2. Appliquer la loi de Snell-Descartes pour la réfraction au point I et au point I' .

III.3. En déduire que si θ_i est supérieur à un angle limite θ_ℓ que l'on exprimera en fonction de n et A , le rayon subit une réflexion totale dans le prisme. Calculer θ_ℓ pour $n = 1,6$.

III.4. Exprimer l'angle de déviation D en fonction de A , θ_i et θ'_i .

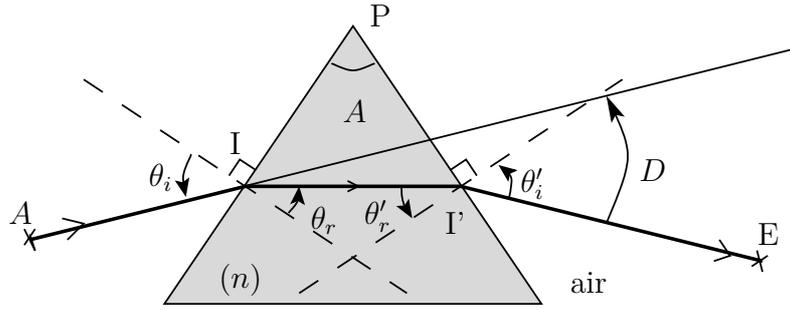


FIG. 2 -

On constate expérimentalement l'existence d'un minimum de la valeur de D lorsqu'on fait varier l'angle d'incidence. On note D_m , $\theta_{i,m}$, $\theta'_{i,m}$, $\theta_{r,m}$ et $\theta'_{r,m}$ la valeur des angles au minimum de déviation.

D'après le *principe de retour inverse de la lumière*, au minimum de déviation, le tracé du rayon lumineux est symétrique par rapport au plan bissecteur de l'angle du prisme.

III.5. En déduire une relation simple liant les angles $\theta_{i,m}$ et $\theta'_{i,m}$ et une relation simple liant les angles $\theta_{r,m}$ et $\theta'_{r,m}$ au minimum de déviation.

III.6. En déduire que lorsque D est minimum, n s'exprime sous la forme :
$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + D_m}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)}$$

III.7. En dérivant cette expression par rapport à n , déterminer l'expression de $\frac{dD_m}{dn}$ en fonction de A et D_m .

Dans le domaine du visible, l'indice optique $n(\lambda)$ du prisme varie avec la longueur d'onde selon la loi de Cauchy : $n(\lambda) = a + b/\lambda^2$ où $a = 1,6247$ et $b = 14,34 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$.

III.8. Quel phénomène physique permet de visualiser le spectre d'une lampe à hydrogène à l'aide d'un prisme ? Faire un schéma de principe.

III.9. A partir de la loi de Cauchy, déterminer l'expression de $\frac{dn}{d\lambda}$ en fonction de b et λ .

III.10. Pour la raie bleu-vert du spectre de l'atome d'hydrogène, on mesure une déviation minimale D_m de $54,85^\circ$ avec une incertitude de $\Delta D_m = \pm 0,1^\circ$. En déduire la valeur numérique de l'indice du prisme, puis de la longueur d'onde λ correspondante. A quelle valeur de p de la série de Balmer, cette raie correspond-elle ? On rappelle que $A = \pi/3$.

III.11. A l'aide des questions III.7 et III.9, déterminer $\frac{dD_m}{d\lambda} = \frac{dD_m}{dn} \frac{dn}{d\lambda}$. En déduire l'expression de l'incertitude $\Delta\lambda$ sur la détermination de la longueur d'onde λ de la raie observée. Calculer sa valeur.

Pile à combustible à hydrogène PEMFC

IV. L'hydrogène : un combustible

Une pile à combustible est une pile où la production d'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur qui est apporté en continu, couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant.

Dans la suite on étudie quelques aspects d'une pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - Pile à combustible à membrane d'échange de protons) dont le combustible est le dihydrogène H_2 et l'oxydant le dioxygène de l'air O_2 .

La réaction chimique a lieu dans un milieu composé de deux électrodes poreuses (anode et cathode) qui sont séparées par un **électrolyte**, (voir figure 3) qui permet le passage des ions hydrogène H^+ mais pas celui des électrons.

Le courant produit est recueilli aux électrodes et alimente une charge.

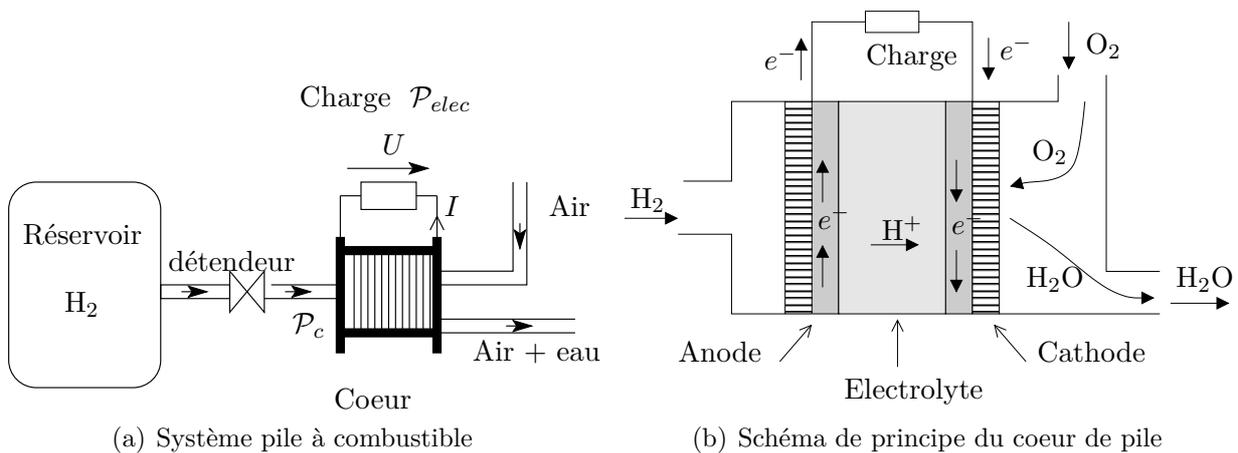


FIG. 3 –

IV.1. Quelles sont les structures électroniques des atomes d'hydrogène et d'oxygène ($Z = 8$) ? Représenter les cases quantiques de leur couche externe.

IV.2. En déduire les représentations de Lewis des atomes d'hydrogène et d'oxygène.

IV.3. Quelles sont les représentations de Lewis des molécules H_2O , H_2 et O_2 ?

IV.4. Écrire la réaction de combustion du dihydrogène H_2 avec le dioxygène O_2 . On choisira un coefficient stoechiométrique unitaire pour le dihydrogène H_2 .

IV.5. Pouvoir énergétique du dihydrogène

IV.5.1. Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^\circ$ à $T = 298$ K puis à $T = 353$ K ($80^\circ C$: température de fonctionnement de la pile). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

IV.5.2. A pression constante, quelle quantité de chaleur Q_p serait dégagée par la réaction de n_{H_2} moles de dihydrogène ?

IV.5.3. En déduire l'expression de la puissance thermique apportée par le combustible à la pile, notée \mathcal{P}_c , en fonction du débit massique de dihydrogène d_{H_2} (en g/s), de la masse molaire de l'hydrogène M_H (en g/mol) et de $\Delta_r H^\circ(353 \text{ K})$.

On définit le rendement d'une pile à combustible comme étant le rapport entre la puissance électrique délivrée divisée par la puissance thermique qui serait dégagée lors la combustion du dihydrogène à pression constante.

IV.5.4. Le rendement réel de la pile étudiée est de l'ordre de 70%. Quel est le débit massique de dihydrogène d_{H_2} pour une puissance électrique fournie \mathcal{P}_{elec} d'environ 100 W ?

IV.6. Courant électrique généré

A l'anode, chaque molécule de dihydrogène libère 2 électrons et 2 protons H^+ .

On note n_{e^-} la quantité molaire d'électrons libérés par la réaction lors de la combustion de n_{H_2} moles de H_2 .

IV.6.1. Déterminer une relation liant le débit d'électrons libérés par la réaction $\frac{dn_{e^-}}{dt}$ au débit massique de dihydrogène consommé par la pile d_{H_2} .

IV.6.2. Après avoir rappelé la définition de l'intensité du courant électrique, déterminer l'expression du courant électrique produit par la pile I en fonction du débit massique de dihydrogène d_{H_2} (g/s) et de la constante de Faraday $F = eN_A$.

IV.6.3. La pile consomme un débit de dihydrogène $d_{H_2} = 1 \text{ mg/s}$ pour une puissance électrique de 100 W. Calculer l'intensité du courant électrique I et la tension électrique générée U .

V. Modélisation électrique

V.1. Étude de la conduction électrique dans l'électrolyte

Les électrons libérés par le dihydrogène sont canalisés par l'électrode et vont circuler de l'anode vers la cathode en traversant le circuit extérieur. Les protons H^+ vont diffuser de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte.

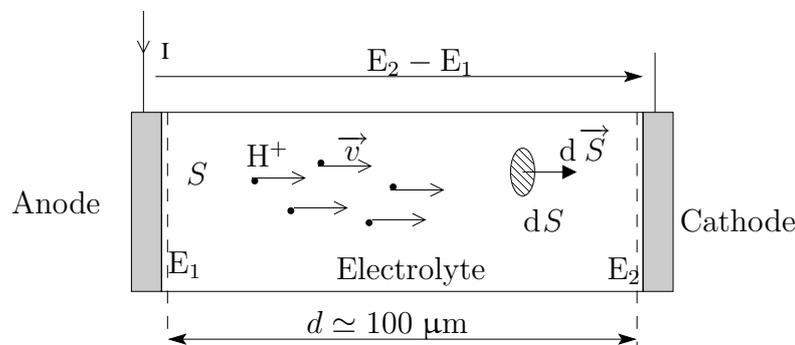


FIG. 4 – Modélisation de la conduction électrique dans l'électrolyte

L'électrolyte dans le cas des piles à combustible PEMFC, est une membrane solide en polymère qui doit être en permanence humidifiée afin de permettre la migration des protons H^+ .

On s'intéresse uniquement dans cette partie au déplacement des protons H^+ dans l'électrolyte. Chaque proton de masse m_p porte une charge électrique $+e$. On note n la concentration par unité de volume de protons H^+ en régime permanent.

On note S la surface d'une électrode et d la distance les séparant.

On note E_2 et E_1 les potentiels à l'interface entre l'électrolyte et respectivement la cathode et l'anode.

Sous l'action d'un champ électrique uniforme \vec{E} de norme $(E_2 - E_1)/d$, tous les protons, initialement au repos, se déplacent avec un vecteur vitesse \vec{v} identique à la date t . On note $d\vec{S}$ le vecteur surface élémentaire (orthogonal à l'élément de surface dS).

V.1.1. Déterminer en fonction de e , n , \vec{v} et $d\vec{S}$ l'expression de la charge dq qui traverse l'élément de surface dS entre les instants t et $t + dt$. Illustrer d'un schéma.

V.1.2. Montrer que I peut être exprimé en fonction du flux d'un vecteur \vec{j} à travers la surface $d\vec{S}$. On exprimera \vec{j} en fonction de n , e et \vec{v} . Préciser son unité.

V.1.3. Dans une pile à combustible, la densité maximale de courant d'échange au niveau des électrodes est d'environ 1 A/cm^2 . Pour la pile étudiée la surface des électrodes est $S = 100 \text{ cm}^2$. Calculer l'intensité maximale délivrable par la pile.

On suppose que les protons H^+ lors de leur déplacement au sein de l'électrolyte subissent en plus de la force électrique des interactions modélisables par une force résistante du type $\vec{F}_f = -\frac{m_p}{\tau} \vec{v}$ dans laquelle τ est une constante de temps caractéristique du milieu.

V.1.4. En négligeant le poids des protons, déterminer l'expression de leur vitesse \vec{v} en régime permanent.

V.1.5. Montrer que le courant électrique correspondant se met sous la forme $I = \frac{E_2 - E_1}{R}$ où R est la résistance électrique de l'électrolyte.

V.1.6. La chute de tension ohmique dans l'électrolyte est d'environ 100 mV . Calculer la résistance puis la résistivité de l'électrolyte.

V.2. Etude de l'effet capacitif au niveau des électrodes

On considère un condensateur plan dont les armatures de surface S sont distantes de e .

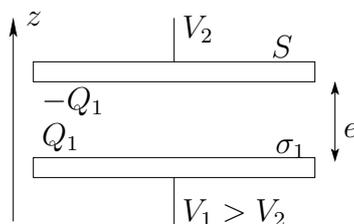


FIG. 5 – Modèle du condensateur plan

V.2.1. Reproduire sur votre copie le schéma du condensateur plan. Tracer les lignes de champ et les équipotentielles. Mettre en évidence les effets de bord.

V.2.2. A quelle condition sur e peut-on négliger les effets de bord ?

Lorsque l'on néglige les effets de bords, on montre que le champ électrique entre les armatures est uniforme et s'exprime sous la forme :

$$\vec{E} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon} \vec{u}_z$$

où σ_1 est la densité surfacique de charge sur l'armature 1 et ε la permittivité du milieu situé entre les deux armatures.

V.2.3. Déterminer l'expression de $V_1 - V_2$ en fonction de Q_1 , e , S et de ε . En déduire l'expression de la capacité C d'un condensateur plan.

Modèle de la double couche de Helmholtz, 1879 : de part et d'autre de l'interface électrochimique (électrode-électrolyte) apparaît une accumulation ou un défaut de charges électriques réparties de manière uniforme (voir figure 6) à une distance e d'environ 1 nm. Lorsque l'on fait varier la tension d'électrode, la charge de la double couche varie.

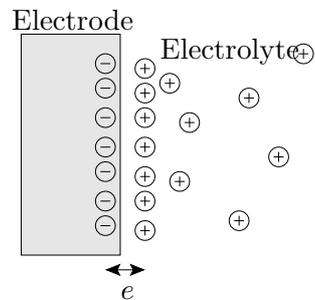


FIG. 6 – Double couche de Helmholtz

V.2.4. La capacité surfacique due à la double couche de Helmholtz est d'environ $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Calculer un ordre de grandeur de la permittivité ε . Préciser son unité.