

SESSION 2019

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.



SESSION 2019

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE

Option CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE

RECTIFICATIF

Page 20 Question 49

Lire :

Montrer qu'avec un choix judicieux du centre du repère, l'équation différentielle à laquelle obéit la coordonnée z de M_I suivant \vec{e}_z s'écrit :

Page 20 Question 50

Lire :

Montrer que la molécule se comporte comme un dipôle électrique oscillant de moment dipolaire complexe $\vec{p} = \chi^{(1)} E_z \vec{e}_z \dots$

Autour de l'interface électrochimique

Table des matières

I. Résolution de problème : l'autonomie d'un téléphone portable	8
II. Propriétés de la cellule électrochimique	9
II.A- Définitions de termes physiques présents dans le document	9
II.B- La cellule électrochimique du point de vue chimique et électrique	9
III. Étude théorique des transferts de matière	10
III.A- Généralités sur le transfert de matière : cas de la convection	10
III.B- Transfert de matière par migration	10
III.C- Transfert de matière par diffusion	10
IV. Étude théorique du transfert de charge	12
IV.A- Propriétés quantiques de l'électron	12
IV.B- Modélisation quantique de l'électron dans une molécule	12
IV.C- Modélisation quantique du transfert de l'électron à l'électrode par effet tunnel	13
V. Étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique	14
V.A- Protocole expérimental	14
V.B- Modélisation électrique de la cellule	15
VI. Étude expérimentale par spectroscopie vibrationnelle spécifique de l'interface électrochimique	19
VI.A- Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	20
VI.B- Processus optique linéaire	20
VI.C- Processus optiques non linéaires	21

Données

- Charge élémentaire $q_e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Permittivité du vide $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
- Perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
- Vitesse de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

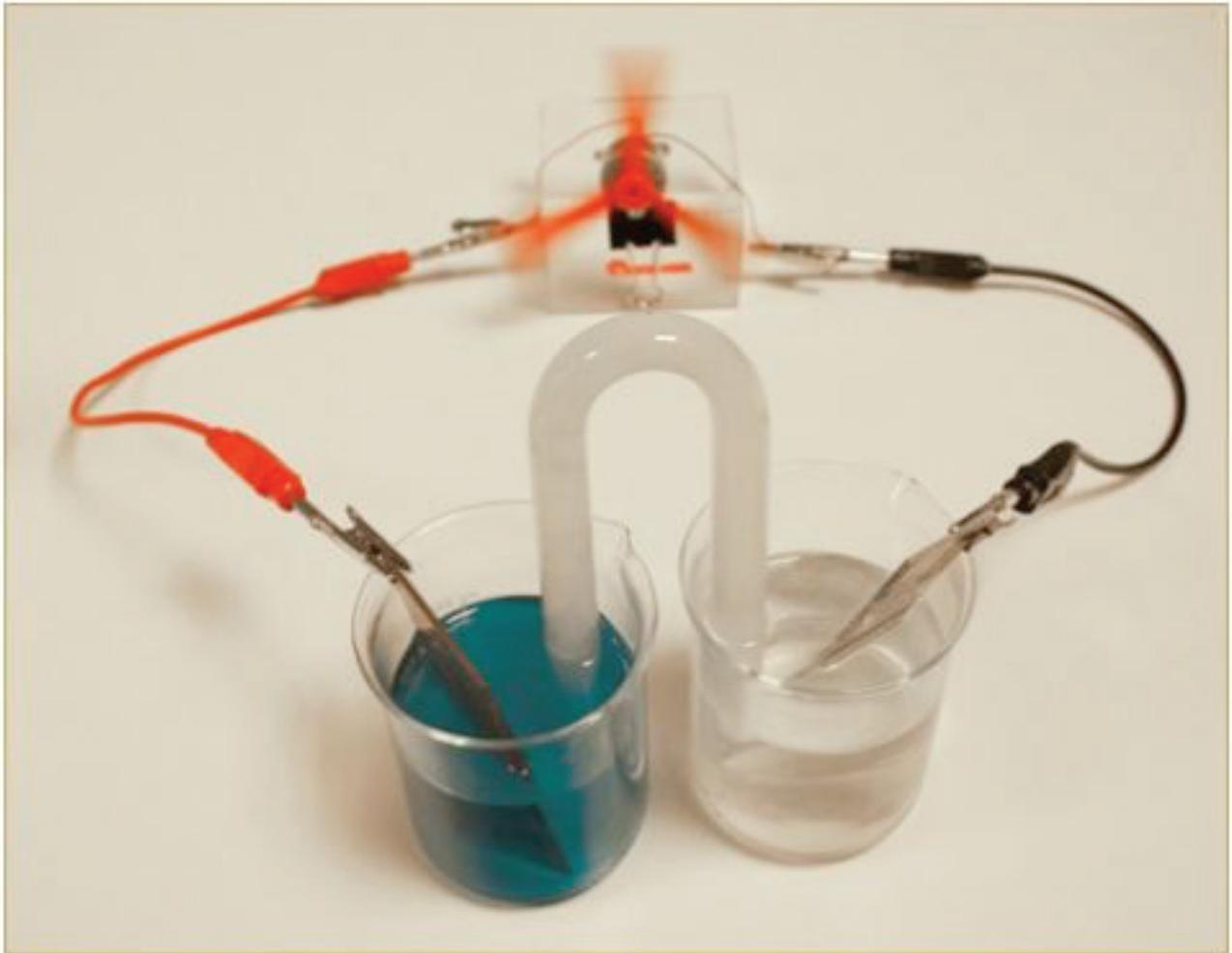
Formules mathématiques

$$\cos p \times \cos q = \frac{1}{2} (\cos(p+q) + \cos(p-q)) \text{ et } \cos p + \cos q = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \times \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$$

$$\sin \alpha + \sin \beta = 2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) \times \cos\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right) \text{ et } \sin \alpha - \sin \beta = 2 \cdot \cos\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) \times \sin\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right)$$

Présentation du sujet

Ce problème traite de différents aspects des piles, électrolyseurs et de l'interface électrochimique. La figure ci-dessous, issue d'un site académique (<http://spcfa.ac-creteil.fr/spip.php?article270>), présente une pile électrochimique réalisée dans un laboratoire de lycée.



Une pile électrochimique peut faire tourner un petit moteur.

La première partie du sujet est une résolution de problème sur l'autonomie d'un téléphone portable.

Pour les parties suivantes, les questions utiliseront les notations du "Document sur les cellules électrochimiques" et le candidat pourra, à tout moment, s'y référer pour justifier son raisonnement.

Document sur les cellules électrochimiques

Ce document est rédigé à partir d'extraits de « Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques » de Didier Devilliers et Éric Mahé, disponibles à l'adresse « <http://cultures-cienciences.chimie.ens.fr/nodeimages/DevilleierMahe.pdf> ».

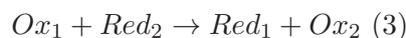
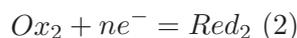
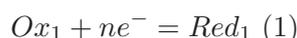
La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Des espèces chimiques présentes dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique est convertie en énergie électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre). Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur. On ne parlera que des cellules qui ne comportent qu'un conteneur dans lequel se trouvent une anode et une cathode, chacune étant en contact avec un électrolyte. L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs). C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs).

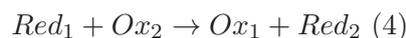
La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides, quoique nous donnerons des exemples d'électrolytes solides. Si l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant la circulation du courant.

Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox Ox_1/Red_1 intervenant à l'électrode « 1 » et un couple Ox_2/Red_2 intervenant à l'électrode « 2 ». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre de moles d'électrons « n » par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode « 1 », E_{eq_1} , est supérieur à celui de l'électrode « 2 », E_{eq_2} .

La réaction-bilan (3), qui a lieu dans la cellule, résulte de la combinaison des deux réactions électrochimiques (1) et (2) de façon à ajuster le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse $E_{eq_1} > E_{eq_2}$, cette réaction (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative $\Delta_r G_3 < 0$. Elle tend à avoir lieu spontanément, de la gauche vers la droite, dans un générateur. En revanche, dans un électrolyseur, on peut théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive : $\Delta_r G_4 = -\Delta_r G_3$.

Aspects cinétiques

Le sens d'évolution spontanée du système électrochimique modélisé par la réaction d'équation (3) correspond à l'oxydation de l'espèce Red_2 à l'anode et à la réduction de l'espèce Ox_1 à la cathode. La vitesse d'une réaction s'écrit : $v = \frac{d\xi}{dt}$, ξ étant l'avancement de la réaction.

L'intensité du courant électrique qui circule dans la cellule permet d'avoir accès directement à la vitesse de la réaction électrochimique : $I = nFv$. Par convention : $I > 0$ pour une oxydation et $I < 0$ pour une réduction.

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction électrochimique, son potentiel $E(I)$ dépend du courant qui la traverse. La surtension de l'électrode, η , est une fonction de I qui est définie comme la différence entre le potentiel $E(I)$ et le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst : $\eta(I) = E(I) - E_{eq}$. Les surtensions sont des termes liés à la cinétique des réactions aux électrodes qui fait intervenir le transfert de charge et le transport de matière. Quel que soit le type de cellule électrochimique (générateur ou électrolyseur), la surtension anodique est positive et la surtension cathodique est négative, ainsi que le montre l'inégalité de Pourbaix - De Donder : $\eta I \geq 0$.

Différence de potentiel aux bornes d'une cellule électrochimique en fonctionnement

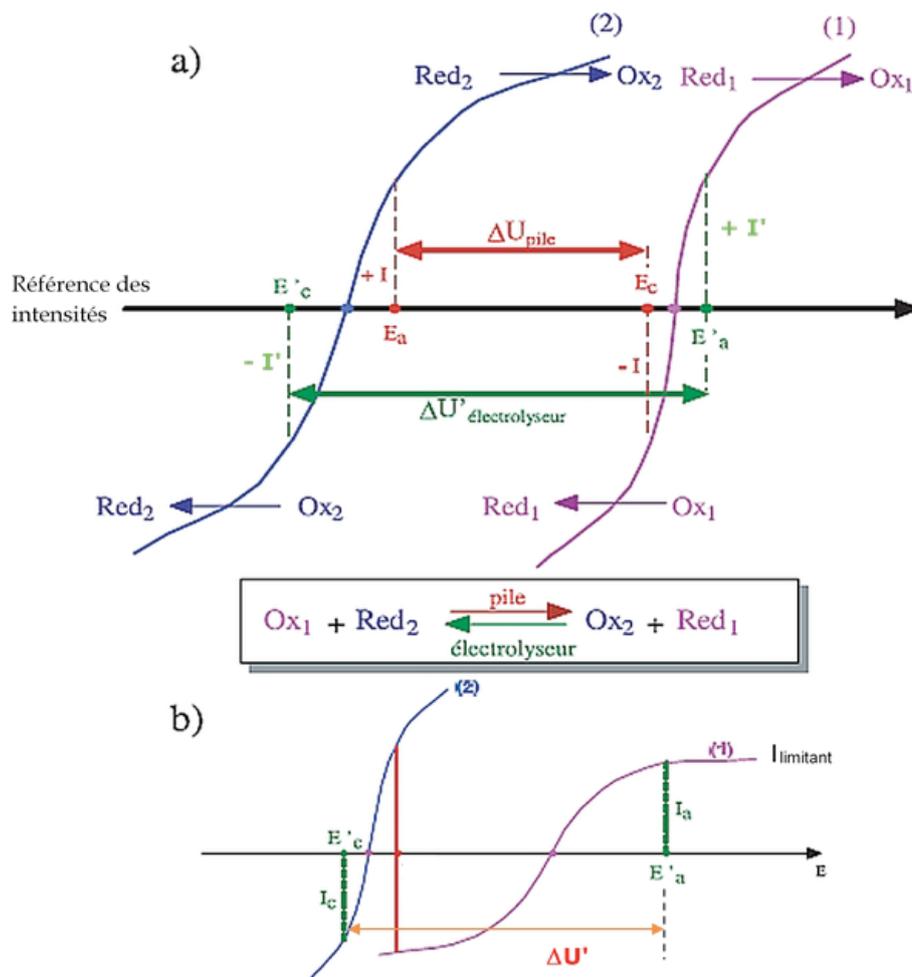


FIGURE 1 – Courbes intensité-potential pour les deux électrodes d'une cellule électrochimique.

a) Visualisation de la différence de potentiel aux bornes des électrodes lors d'un fonctionnement en pile ou en électrolyseur.

b) Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur.

Pour un électrolyseur, la différence de potentiel $\Delta U'$ aux bornes des électrodes, lorsqu'il est traversé

par un courant I' , est donnée par la relation (9) :

$$\Delta U' = \Delta E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + \Sigma R_k I \quad (9)$$

Le premier terme ΔE_{th} est la différence de potentiel à courant nul, qui se calcule grâce à la connaissance des potentiels des couples red/ox intervenant aux électrodes aux électrodes. η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique. Enfin, le terme de chute ohmique inclut les pertes par effet Joule dans l'électrolyte, les électrodes et le séparateur éventuel. Les deux types de contributions (thermodynamique et cinétique) sont visibles sur la figure 1-a, sur laquelle on a reporté les courbes intensité-potentiel correspondant à des réactions ayant lieu aux électrodes « 1 » et « 2 », avec l'hypothèse arbitraire $E_{eq1} > E_{eq2}$. Les chutes ohmiques ne sont pas visualisées sur cette figure.

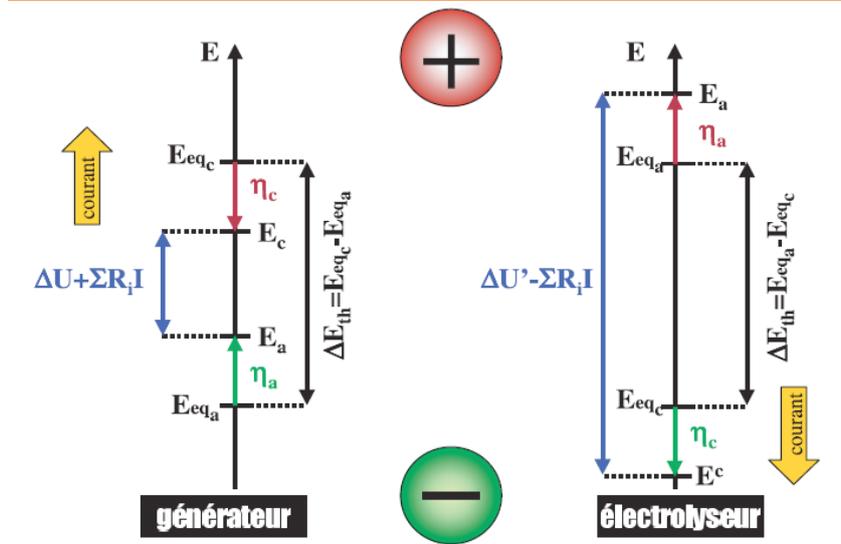


FIGURE 2 – Différence de potentiel aux bornes d'un générateur ou d'un électrolyseur (η_a et $|\eta_c|$ ont été prises arbitrairement égales). La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule.

En pratique, dans un électrolyseur, le courant est limité à cause de la cinétique de transfert de matière. Cette situation est décrite sur la figure 1b, pour laquelle on a émis l'hypothèse qu'il existait un courant limite anodique I_{lim_a} .

Pour un générateur, la différence de potentiel à ses bornes, ΔU , pour un courant d'intensité I , s'écrit :

$$\Delta U = \Delta E_{th} - \eta_a - |\eta_c| - \Sigma R_k I \quad (10)$$

Cette fois, les termes cinétiques et les chutes ohmiques se retranchent de la différence de potentiel à courant nul de ma cellule (voir figure 2). Lorsque l'intensité du courant I augmente, les surtensions et les chutes ohmiques augmentent, donc ΔU diminue. La valeur maximale du courant est obtenue lorsque le potentiel de l'anode est égal au potentiel de la cathode. Les deux électrodes sont alors en court-circuit et l'intensité du courant prend alors une valeur maximum (voir figure 1-b). En pratique, il n'est évidemment pas recommandé, lorsque l'on utilise un générateur, d'atteindre ce cas extrême, mais cette situation de pile en court-circuit se rencontre dans le cas de la corrosion électrochimique. La réaction anodique est alors l'oxydation d'un métal, la réaction cathodique est la réduction du dioxygène dissous ou des protons ; le courant de court-circuit est appelé courant de corrosion et le potentiel mixte mis en jeu est le potentiel de corrosion. On définit dans ce cas une nouvelle grandeur : la polarisation de l'électrode (différence entre son potentiel lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité I et son potentiel à courant nul).

Transport de matière

Dans un électrolyte, le courant est dû à des déplacements d'ions. Les ions positifs se déplacent selon le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse. Intéressons-nous à la matière

Tournez la page S.V.P.

électroactive qui est consommée à une électrode plane et qui doit être renouvelée en permanence. Elle est apportée à l'électrode par trois modes possibles : migration, diffusion et convection.

Le flux surfacique d'une espèce « i », \vec{J}_i , est une grandeur vectorielle qui s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique i et de la vitesse d'écoulement du liquide, \vec{v} :

$$\vec{J}_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \vec{\nabla} \mu_i + C_i \vec{v} \quad (11)$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce, a_i son activité et C_i sa concentration. Dans l'espace cartésien $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, l'opérateur $\vec{\nabla}$ est : $\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{u}_z$. Considérons que $a_i = C_i$ (pour les solutions suffisamment diluées) et que le transport de matière vers l'électrode plane est unidirectionnel selon l'axe des x . Par convention, l'axe des x est orienté de la surface de l'électrode vers le cœur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement. La relation (11) devient :

$$\vec{J}_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \vec{u}_x - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \vec{u}_x + C_i \vec{v} \quad (12)$$

Dans l'expression (12), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration¹ et le troisième à la convection. Le terme lié à la migration s'annule pour des espèces électroactives non chargées ; de même, en présence d'un « électrolyte support » qui assure le transport du courant, la migration des espèces électroactives est négligeable devant les 2 autres modes de transport et on peut adopter le modèle de la couche de Nernst. On a alors un régime de diffusion convective stationnaire avec gradient linéaire de concentration de l'espèce électroactive dans une zone de l'espace, d'épaisseur δ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (voir figure 3). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection.

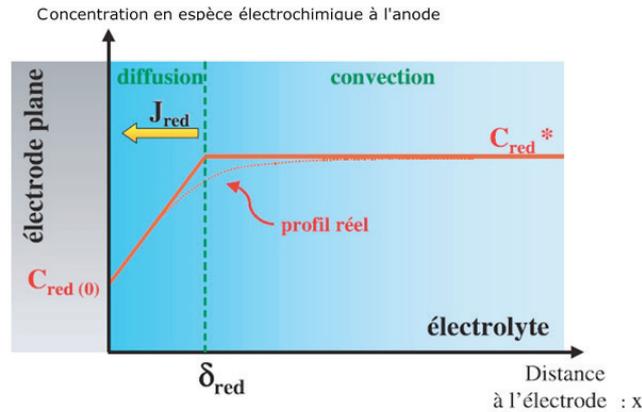


FIGURE 3 – Couche de Nernst à l'anode : régime de diffusion convective stationnaire (cas d'un courant d'oxydation).

Dans le cas où une espèce Red est consommée à l'anode, la concentration de cette espèce au cœur de la solution C_{red}^* est supérieure à celle au niveau des électrodes, $C_{red(0)}$; le flux stationnaire de cette espèce au voisinage de l'électrode (en se limitant au phénomène de diffusion) est :

$$\vec{J}_{red} = -D_{red} \overrightarrow{grad}(C_{red}) \quad (13)$$

avec :

$$\overrightarrow{grad}(C_{red}) = \frac{C_{red}^* - C_{red(0)}}{\delta_{red}} \vec{u}_x \quad (14)$$

ce qui montre que l'espèce consommée par la réaction est acheminée du cœur de la solution vers l'électrode.

1. Dans cette équation ϕ est le potentiel électrique $\phi(x)$ en un point d'abscisse x de la solution et z_i la charge électrique de l'espèce i .

I. Résolution de problème : l'autonomie d'un téléphone portable



On donne les caractéristiques d'un "smartphone" (dont la photographie montre la face arrière ouverte avec la batterie retirée) :

SAR pour la tête (ou DAS) 1,5 W/kg	Hauteur 14,55 cm	Standards wifi 802.11 b/g,n (2.4/5.0 GHz)
Taille de l'écran 13,2 cm (5.2")	Largeur 7,1 cm	Normes 2G GSM
Résolution de l'écran 1920 x 1080 pixels	Profondeur 7,45 mm	Normes 3G UMTS
Fréquence du processeur 2,3 GHz	Poids 153 g	Normes 4G LTE
Stockage interne 32 Go	Batterie 3000 mAh	Version du Bluetooth 4.2

Le DAS (débit d'absorption spécifique) des téléphones mobiles quantifie le niveau d'exposition de l'utilisateur aux ondes électromagnétiques, pour une utilisation à l'oreille. La réglementation française impose que le DAS ne dépasse pas 2 W/kg.

1) Estimer l'autonomie d'un tel téléphone portable.

Dans le cadre de cette résolution de problème, prendre soin d'explicitier la démarche, même si le raisonnement n'aboutit pas, en précisant :

- les hypothèses retenues ;
- l'analyse du problème posé ;
- la résolution proprement dite ;
- l'argumentation permettant de valider ou non le résultat trouvé.

II. Propriétés de la cellule électrochimique

II.A- Définitions de termes physiques présents dans le document

Cette sous-partie ne demande pas de développements théoriques excessifs.

2) Décrire du point de vue microscopique et macroscopique, les états et propriétés suivants : solide, liquide, conducteur.

3) Expliquer ce qui, dans la courbe courant - tension d'un dipôle électrique, est caractéristique des générateurs, contrairement au cas des récepteurs.

4) Rappeler la loi d'Ohm au niveau macroscopique ainsi qu'au niveau mésoscopique (loi d'Ohm locale). Tracer l'allure de la courbe courant - tension d'un conducteur ohmique.

5) Donner les manifestations macroscopiques de l'effet Joule et une de ses modélisations au niveau microscopique.

6) Faire un schéma modélisant les échanges énergétiques d'une pile en fonctionnement puis d'un électrolyseur.

II.B- La cellule électrochimique du point de vue chimique et électrique

7) Faire un schéma légendé d'une cellule électrochimique d'une pile en faisant figurer les éléments constitutants de la pile, les réactions électrochimiques dans le sens où elles ont lieu, l'intensité I du courant et la différence de potentiel ΔU définie dans le document.

8) Refaire un schéma analogue dans le cas d'un électrolyseur, la différence de potentiel étant cette fois notée $\Delta U'$.

Les piles électrochimiques sont des générateurs de tension constitués de plusieurs cellules électrochimiques. Leurs caractéristiques électriques dépendent entre autres des technologies mises en oeuvre et des conditions d'utilisation. La figure 4 représente l'étude en décharge d'une pile dite "Leclanché" pour plusieurs intensités du courant de décharge. V est la tension en volts aux bornes de la pile et t la durée de décharge en heures dans les conditions indiquées.

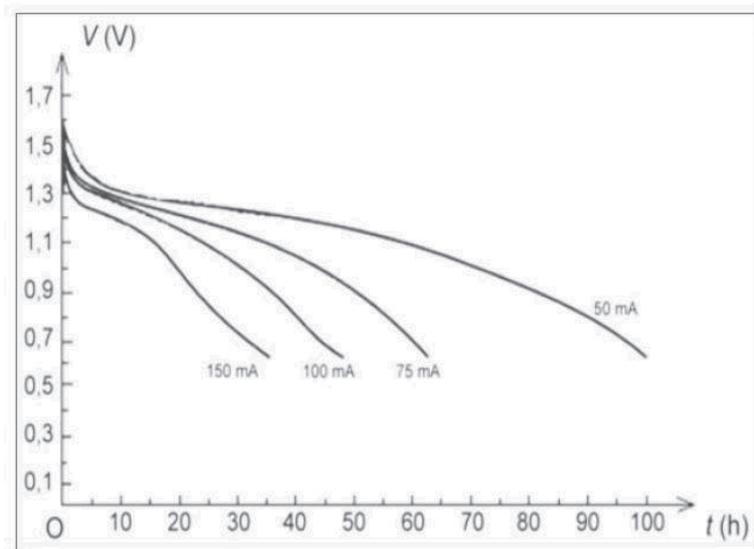


FIGURE 4 – Tension aux bornes d'un élément de pile Leclanché en fonction de l'intensité du courant et de la durée de service. Température 20°C, 2h de décharge par jour. D'après Fadhy Melhem, <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01223493>

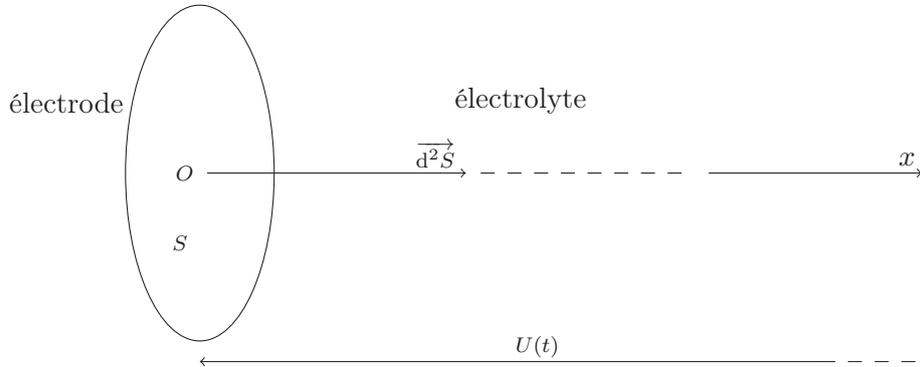
9) Proposer un montage électrique qu'il faudrait réaliser pour tracer une des caractéristiques de la figure 4.

10) Quelle analyse de ce réseau de caractéristiques feriez-vous à des étudiants ?

11) Quelle serait la caractéristique, tension en fonction de la durée de décharge, ou le réseau de caractéristiques, d'une pile se comportant comme un générateur idéal ?

III. Étude théorique des transferts de matière

On suppose dans tout le reste du sujet que le problème est unidimensionnel : les grandeurs ne dépendent pas des coordonnées y et z . L'électrode, plane, de section S , est située en $x = 0$, tandis que l'électrolyte occupe l'espace $x \in [0; D]$. La tension $U(t)$ est la différence entre le potentiel électrique sur l'électrode et le potentiel à l'infini.



On rappelle que la charge dq qui traverse l'électrode de surface S pendant une durée élémentaire dt est liée en électromagnétisme à la densité volumique de courant \vec{j} par l'intensité $i(t) = \frac{dq}{dt} = \iint_S \vec{j} \cdot \vec{d^2S}$.
Les vecteurs \vec{j} et \vec{J}_i sont orientés suivant le vecteur unitaire \vec{u}_x : $\vec{j} = j_x \vec{u}_x$ et $\vec{J}_i = J_{i_x} \vec{u}_x$.

III.A- Généralités sur le transfert de matière : cas de la convection

12) Dans l'équation (12), le troisième terme ($C_i \vec{v}$) est relatif au transfert de matière par convection. Expliquer en quelques mots ce qu'est la convection.

13) On compte positivement une quantité de matière dn_i (en mol) de l'espèce « i » qui passe à travers la surface S dans le sens de \vec{u}_x pendant la durée dt . Le flux surfacique de matière, \vec{J}_i , est lié à la quantité dn_i par la relation : $\frac{dn_i}{dt} = \iint_S \vec{J}_i \cdot \vec{d^2S}$.

Vérifier que cette relation est bien homogène.

III.B- Transfert de matière par migration

Dans cette partie, on supposera que les transferts de matière ne se font que par migration. D'après le document, la migration n'affecte l'espèce « i » que si cette dernière est chargée (sa charge est notée z_i dans le document).

On supposera que les seules forces appliquées sur une particule de cette espèce « i » sont la force de Lorentz d'une part, et la force appliquée par le reste des particules chargées, qu'on assimilera à une force de frottement fluide.

14) Afin de déterminer la vitesse de cette particule en régime stationnaire, appliquer sur celle-ci une loi de la mécanique dont on précisera le nom et les hypothèses retenues. En déduire l'expression du flux surfacique de l'espèce « i », \vec{J}_i . Comparer l'expression trouvée à celle issue de l'équation (12). On note ϕ , le potentiel électrique $\phi(x)$ en un point d'abscisse x de la solution et z_i la charge électrique de l'espèce i .

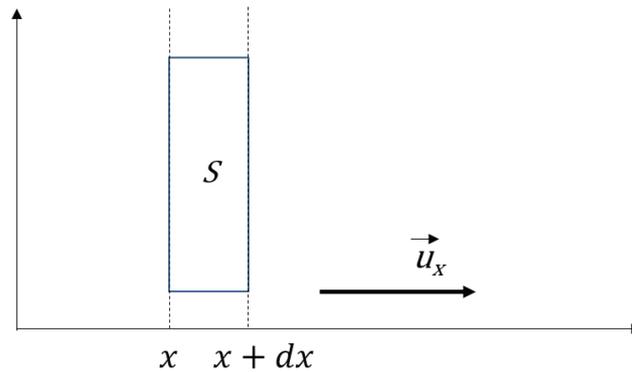
III.C- Transfert de matière par diffusion

Dans cette partie, on supposera que les transferts de matière ne se font que par diffusion.

15) Nommer la loi suivie dans ce cas par \vec{J}_i . Expliquer qualitativement et en quelques mots ce qu'est la diffusion. Donner les conditions pour que le transfert de matière ne se fasse que par diffusion.

16) Faire un bilan de matière pour l'espèce « i » dans un système infinitésimal compris entre les abscisses x et $x + dx$ délimitées par des surfaces orthogonales à \vec{u}_x de section S . On supposera

qu'aucune réaction chimique n'a lieu dans le système entre x et $x + dx$, de sorte que l'espèce « i » n'est ni créée ni annihilée. En déduire que C_i suit l'équation de diffusion : $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$.



17) Vérifier qu'en régime stationnaire, la solution de l'équation de diffusion est compatible avec l'équation (14) du document. En déduire que \vec{J}_{red} est bien orienté comme sur la figure 3 du document.

On suppose maintenant que le régime est sinusoïdal forcé, de pulsation ω . On va chercher les solutions de l'équation de diffusion sous la forme : $C_i(x, t) = Re(C_0 e^{-i(\omega t - kx)}) + C_{red}^*$ avec C_0 indépendant de x et de t . On pourra considérer que la diffusion a lieu dans l'électrolyte qui occupe l'espace $x \in [0; +\infty[$.

18) Expliquer pourquoi on peut remplacer $C_i(x, t)$ par son complexe associé $\underline{C}_i(x, t) = \underline{C}_0 e^{-i(\omega t - kx)} + C_{red}^*$ dans l'équation de diffusion. Exprimer la relation vérifiée par \underline{k} . En déduire que

$$C_i(x, t) = C e^{-\frac{x}{\delta}} \cos(\omega t + \varphi(x)) + C_{red}^* \quad (15)$$

où C est une constante. Tracer l'allure de $C_i(x, t)$ en fonction de x à une date t fixée. Montrer que la diffusion a lieu dans une zone limitée de l'espace dont on estimera l'expression de la distance caractéristique δ .

IV. Étude théorique du transfert de charge

IV.A- Propriétés quantiques de l'électron

19) Donner un critère qui permette de savoir si un traitement quantique est nécessaire ou si le traitement classique est suffisant. Rappeler les relations de De Broglie donnant la quantité de mouvement et l'énergie d'un électron en associant une onde à cette particule.

On supposera dans toute cette partie qu'un électron peut se déplacer uniquement suivant la direction x . On associe à un tel électron de masse m une fonction d'onde $\underline{\psi}(x, t)$.

20) Rappeler les propriétés de cette fonction d'onde : donner en particulier la probabilité de présence de l'électron entre les abscisses x et $x + dx$.

21) Montrer l'homogénéité de l'équation de Schrödinger appliquée à la fonction d'onde $\underline{\psi}$:

$$i \hbar \frac{\partial \underline{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \underline{\psi}}{\partial x^2} + V(x, t) \underline{\psi}$$

où $V(x, t)$ est l'énergie potentielle, appelée par la suite "potentiel" de la particule.

Si le potentiel est indépendant du temps, alors il existe des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger qui peuvent s'écrire comme le produit de deux fonctions ne dépendant respectivement que de l'espace et du temps, $\underline{\psi}(x, t) = \varphi(x) \chi(t)$.

22) Réécrire l'équation de Schrödinger pour un potentiel indépendant du temps et montrer que les solutions stationnaires sont de la forme :

$$\underline{\psi}(x, t) = \varphi(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

où E est une constante.

23) Que représente la constante E ?

IV.B- Modélisation quantique de l'électron dans une molécule

Dans cette partie, on modélise le potentiel $V(x)$:

- par une valeur nulle entre $x = 0$ et $x = l$ (zone où se trouve la molécule) ;
- par une valeur infinie ailleurs.

Ainsi l'électron est piégé dans la molécule.

24) Tracer l'allure d'un tel puits de potentiel $V(x)$. Rappeler la condition imposée à la densité de probabilité de présence de l'électron en $x < 0$ et $x > l$.

25) Résoudre l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires. Montrer que l'énergie de l'électron est quantifiée.

26) Dans la mesure où le potentiel de l'électron est nul, quelle est la forme d'énergie que l'électron possède dans son puits de potentiel ? Relier cette énergie à la longueur d'onde de De Broglie et, en utilisant les conditions aux limites, retrouver l'expression des niveaux d'énergie de l'électron ainsi confiné.

27) Faire une analogie entre ce qui précède et le dispositif classique de la corde vibrante fixée à ses deux extrémités.

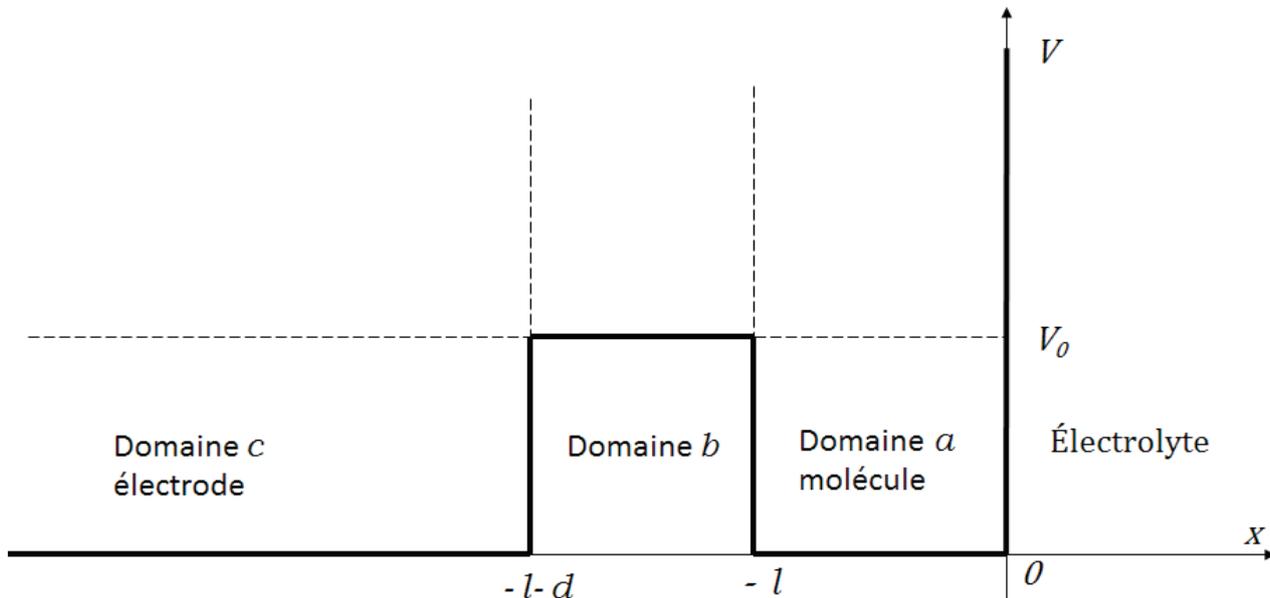
28) Montrer que la quantification (précédemment trouvée) de l'énergie de l'électron confiné est cohérente avec l'inégalité de Heisenberg selon laquelle

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

où la position x est définie à Δx près, et la quantité de mouvement p_x (suivant l'axe Ox) est définie à Δp_x près.

IV.C- Modélisation quantique du transfert de l'électron à l'électrode par effet tunnel

Dans cette partie, on s'intéresse à une molécule (de taille l) située à une faible distance d de la surface de l'électrode. On veut modéliser le transfert d'un électron cédé par cette molécule à l'électrode. Selon le modèle de Gerischer, le potentiel $V(x)$ auquel est soumis l'électron est représenté par le graphe ci-dessous :



On modélise donc le potentiel $V(x)$ par :

- une valeur nulle dans le domaine a correspondant à la molécule ($x \in]-l; 0[$);
- une valeur infinie en $x = 0$, au contact de l'électrolyte;
- une valeur nulle aussi dans le domaine c correspondant à l'électrode ($x \in]-\infty; -l-d[$);
- une constante $V_0 > 0$ dans le domaine b qui sépare l'électrode de la molécule ($x \in]-l-d; -l[$).

On suppose enfin que l'électron, initialement dans la molécule, y possède l'énergie la plus faible possible, notée $E \in]0; V_0[$.

29) Montrer que du point de vue classique, le transfert de l'électron est impossible spontanément.

Les solutions de l'équation de Schrödinger pour chaque état stationnaire de l'électron dans chaque domaine peuvent s'écrire :

- dans le domaine a : $\varphi(x) = A_1 \sin(k_a x) + A_2 \cos(k_a x)$;
- dans le domaine b : $\varphi(x) = B_1 e^{-k_b x} + B_2 e^{+k_b x}$;
- dans le domaine c : $\varphi(x) = C_1 e^{-i k_c x} + C_2 e^{+i k_c x}$.

où $A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2, k_a, k_b$ et k_c sont des constantes.

30) Décrire, dans chaque domaine, la nature des fonctions d'ondes obtenues. Expliquer pourquoi $A_2 = C_2 = 0$. Déterminer k_a, k_b et k_c en utilisant l'équation de Schrödinger.

31) Expliquer qualitativement la possibilité de passage de l'électron du domaine a au domaine c par effet tunnel.

V. Étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique

Présentation de la SIE²

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes.

Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie. Ces techniques, qui reviennent au tracé de courbe intensité - potentiel, permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

La SIE (spectroscopie d'impédance électrochimique) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal quand il est soumis à une perturbation. Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (cf. figure 5).

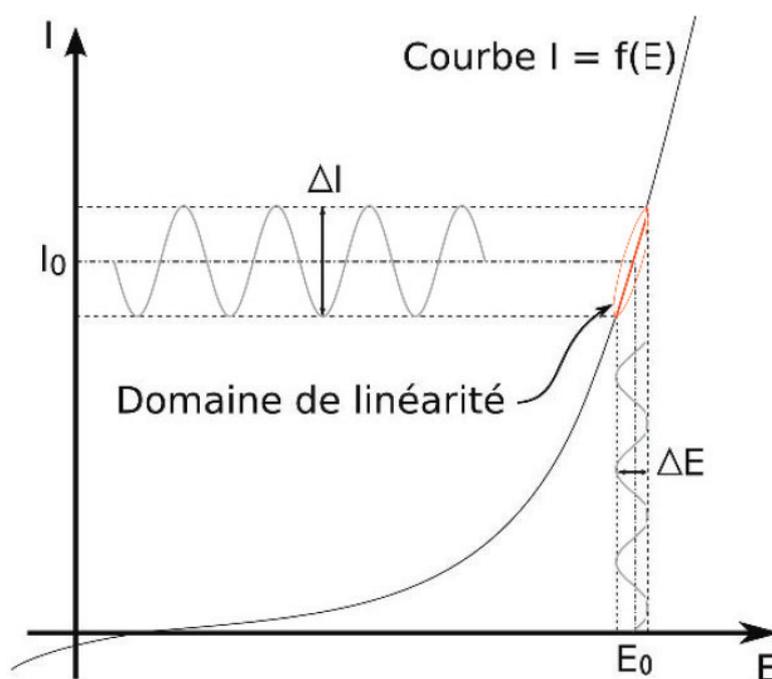


FIGURE 5 – Caractéristique d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

V.A- Protocole expérimental

32) Proposer sous forme d'un schéma électrique faisant appel au matériel de laboratoire habituellement disponible dans un lycée, un protocole de tracé d'une courbe intensité-potentiel comme celles représentées sur les figures 1 et 5. En vue de la réalisation d'une telle expérience, donner la liste du

2. Extraits de la thèse de Jean-Baptiste JORCIN « SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE : CARACTERISATION DE LA DELAMINATION DES PEINTURES ET DE LA CORROSION DES ALLIAGES Al-Cu ».

matériel nécessaire et toutes les indications en permettant une réalisation facilitée.

On peut considérer que la cellule électrochimique est soumise autour d'un point de fonctionnement de coordonnées $(E_0; I_0)$, à un régime sinusoïdal forcé

$$I(t) = \text{Re}(\underline{I_\omega} e^{-i \omega t}) = i(t) - I_0 \text{ et } U(t) = \text{Re}(\underline{U_\omega} e^{-i \omega t}) = u(t) - E_0$$

où $u(t)$ et $i(t)$ sont respectivement les valeurs instantanées de la tension aux bornes de la cellule et de l'intensité du courant la traversant. L'impédance complexe est définie par :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + i Z''(\omega)$$

avec $Z'(\omega) = \text{Re}(\underline{Z}(\omega))$ et $Z''(\omega) = \text{Im}(\underline{Z}(\omega))$, les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe.

L'interprétation des résultats expérimentaux se fait traditionnellement en traçant le diagramme de Nyquist de l'impédance complexe.

On reporte ainsi dans un repère, les points de coordonnées $(Z'(\omega); Z''(\omega))$.

33) Pourquoi les amplitudes de $U(t)$ et $I(t)$ doivent-elles être maintenues faibles ? Donner un ordre de grandeur de ces amplitudes.

34) Proposer un protocole qui permet, pour un dipôle électrique quelconque, d'avoir accès à $\underline{Z}(\omega)$ à partir de mesures qui seront explicitées.

V.B- Modélisation électrique de la cellule

On appelle "double couche", les deux couches de charges opposées situées à une certaine distance l'une de l'autre, à l'interface d'une électrode et d'un électrolyte.

La modélisation de la cellule électrochimique prend successivement en compte la présence de transferts de charges dans la double couche et les transferts de matière par migration et diffusion. Le modèle le plus complet tient compte de ces différents phénomènes.

Caractéristiques électriques de la double couche

En l'absence de transfert de charges à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, la double couche est modélisable par un condensateur de capacité C_{dc} et d'impédance $\underline{Z}(\omega)$.

35) Tracer, dans ce cas, l'allure du diagramme de Nyquist de l'impédance $\underline{Z}(\omega)$.

Les transferts de charges qui existent néanmoins à l'interface sont modélisés par une résistance de fuite R_{tc}

36) Tracer l'allure du diagramme de Nyquist pour la résistance de fuite supposée seule.

En présence de transferts de charges, la double couche peut alors être modélisée par un condensateur de capacité C_{dc} en dérivation avec une résistance R_{tc} . L'allure du diagramme de Nyquist de l'impédance $\underline{Z}_{eq}(\omega)$ à la double couche est représentée figure 6.

37) Déterminer les valeurs ou les expressions des pulsations ω_1 , ω_2 et ω_3 en fonction de R_{tc} et C_{dc} .

Prise en compte des transferts de matière

Dans le cas de la migration d'espèces ioniques, la concentration C_i de l'espèce « i » est constante, mais le potentiel varie dans la solution, du fait de la présence d'un champ électrique \vec{E} qui fait migrer l'espèce « i ». Si la migration était seule impliquée, l'impédance serait réduite à une résistance de migration :

$$\underline{Z} = R_m = \frac{D}{\gamma S} \quad (16)$$

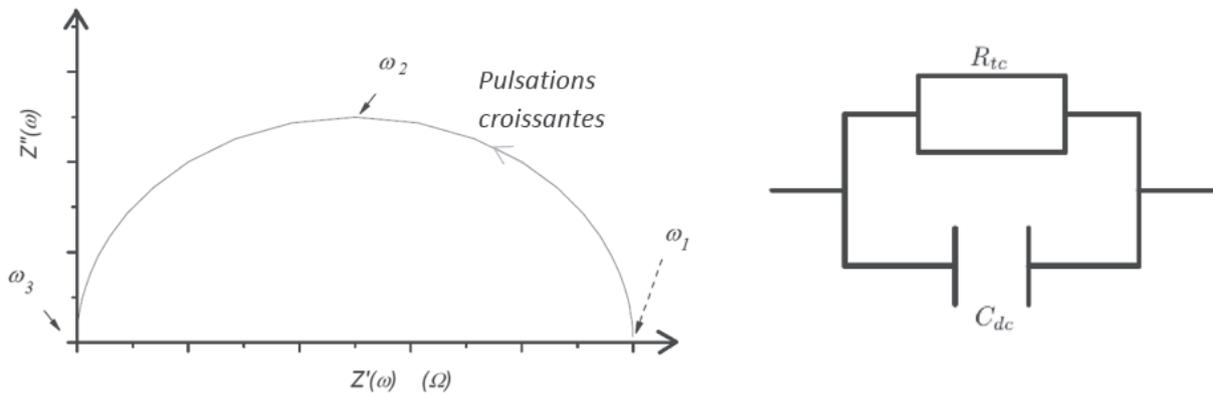


FIGURE 6 – Diagramme de Nyquist (à gauche) de la double couche modélisée par le schéma électrique présenté à droite.

Le modèle électrique de la cellule électrochimique prenant en compte la migration et les caractéristiques électriques de la double couche est équivalent à une impédance $(Z)_{eq}(\omega)$, définie ci-dessus, en série avec une résistance R_m .

38) Représenter le diagramme de Nyquist de l'impédance de la cellule dans ce modèle.

Cas d'une interface réelle

Le phénomène de diffusion, limitée à une épaisseur $\delta \ll D$ proche de l'électrode, se modélise par un dipôle dit de Warburg, W, d'impédance Z_W qui peut s'écrire :

$$Z_W = \sigma \frac{1-i}{\sqrt{\omega}} \quad (17)$$



FIGURE 7 – Schéma électrique d'un dipôle de Warburg

On a effectué l'étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique d'une cellule électrochimique réelle. Le diagramme de Nyquist est représenté figure 9.

39) Le schéma électrique représenté à la figure 8 modélise l'interface réelle. Discuter de chaque élément présent dans ce schéma.

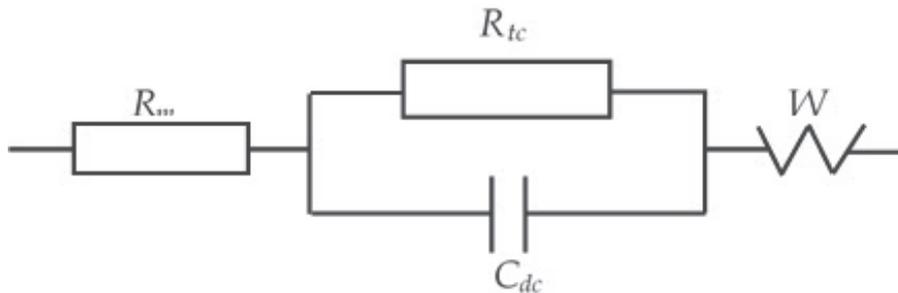


FIGURE 8 – Schéma électrique modélisant la cellule électrochimique réelle

40) Déterminer, à partir de la figure 9, les valeurs des éléments du modèle de la cellule électrochimique.

Tournez la page S.V.P.

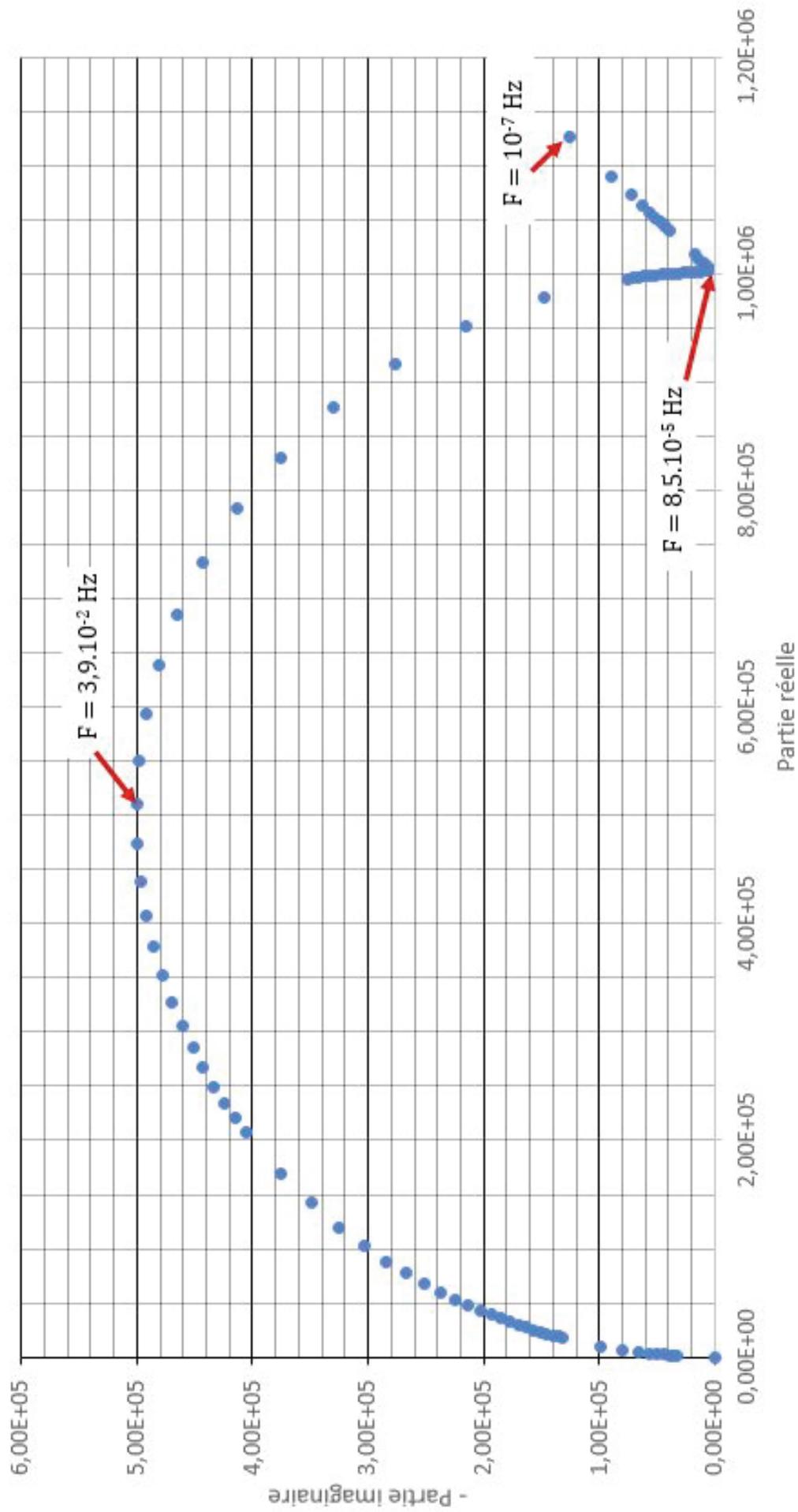


FIGURE 9 – Diagramme de Nyquist d'un système électrochimique. Les marques représentent des points expérimentaux. Les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont en Ω et les valeurs des fréquences pour quelques points sont indiquées.

Analyse d'un programme en langage Python pour le tracé d'un diagramme de Nyquist

La figure 10 présente un programme informatique écrit en langage Python dont l'exécution simule le diagramme de Nyquist d'un circuit électrique modélisé par un condensateur de capacité C en dérivation avec une résistance R.

41) Expliciter l'architecture générale du programme informatique.

42) Lignes 8 à 28. Quel est le rôle des différents tests et conditions présents dans le programme et commenter précisément les lignes 21 à 26 ?

43) Lignes 29 à 43. Quelle modification, qui ne changerait pas les résultats obtenus par l'exécution du programme, pourrait-elle être apportée ?

```
1 # Créé avec EduPython (regroupement de Python et de quelques modules)
2 from lycee import * # Librairie avec quelques fonctions supplémentaires
3 from math import *
4 from matplotlib import *
5 from numpy import * # Librairie destinée à manipuler des ensembles de nombres,
6 # des matrices ou des tableaux
7
8 def calcnyquist(R,C) :
9     if R==0 :
10         n = np.arange(-3,3,0.1)
11         omega = puissance(10,n)
12         reelle = 0*omega
13         negimagin = 1/ (C*omega)
14
15     elif C==0 :
16         n = np.arange(-3,3,0.1)
17         omega = puissance(10,n)
18         reelle = R
19         negimagin = 0
20
21     else :
22         tau = R*C
23         n = np.arange(-3,3,0.1)
24         omega = puissance(10,n)/tau
25         reelle = R/(1+ puissance(omega*tau,2))
26         negimagin = omega*tau*R/(1+puissance(omega*tau,2))
27
28     return omega, reelle, negimagin
29
30 C = demande("Entrer la valeur de la capacité en farad")
31 R = demande("Entrer la valeur de la résistance en ohm")
32
33 omega, reelle, negimagin = calcnyquist(R,C)
34
35 if C==0 :
36     repere.plot(reelle,negimagin,'ro')
37 else :
38     repere.plot(reelle,negimagin,'r')
39
40 repere.grid()
41 repere.xlabel('Partie réelle')
42 repere.ylabel('- partie imaginaire')
43 repere.show()
44
45
```

FIGURE 10 – Programme informatique en langage Python traçant le diagramme de Nyquist d'un circuit RC en dérivation

VI. Étude expérimentale par spectroscopie vibrationnelle spécifique de l'interface électrochimique

Présentation de la SFG/DFG³

Les techniques expérimentales électriques ne permettent pas d'identifier les espèces impliquées dans une réaction chimique. On ne peut par exemple pas distinguer l'adsorption d'un anion de la désorption d'un proton, qui se traduisent toutes les deux par le même courant de charge à travers l'interface.

Le développement de techniques infrarouges, et en particulier de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IRRAS), permet d'obtenir des renseignements précieux sur la composition chimique de l'interface, et d'identifier ainsi les espèces adsorbées. Cependant, le signal infrarouge utilisé contient simultanément des informations sur les espèces en solution et sur les espèces adsorbées, la contribution de ces dernières étant de trois à quatre ordres de grandeur plus faible. D'où le besoin de disposer d'une technique optique (capable de sonder l'interface in situ, dans son environnement électrique et chimique), vibrationnelle (donc sélective chimiquement) et sensible uniquement aux espèces adsorbées : la spectroscopie de génération de la fréquence somme (SFG) et différence (DFG) visible-infrarouge.

Son principe est le suivant : deux faisceaux lasers d'impulsions brèves et de grande puissance, l'un de pulsation ω_1 fixe et l'autre de pulsation ω_2 infrarouge accordable, sont superposés à la surface de l'échantillon. Par couplage non linéaire via la susceptibilité⁴ du 2e ordre $\chi^{(2)}$, ces ondes polarisent le milieu aux pulsations somme ($\omega_1 + \omega_2$) et différence ($\omega_1 - \omega_2$) et génèrent des ondes à ces pulsations somme (SFG) et différence (DFG) qui constituent une sonde vibrationnelle des interfaces.

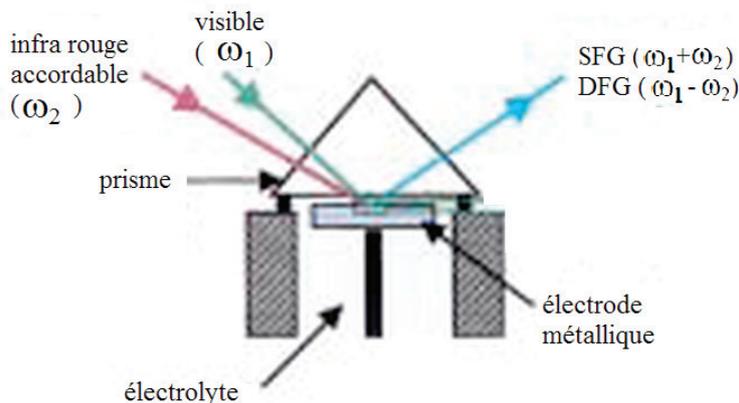


FIGURE 11 – Schéma du dispositif d'étude de l'interface électrochimique par SFG/DFG.

De plus, l'onde infrarouge accordable peut résonner avec un ou plusieurs modes de vibration des espèces adsorbées, dont la réponse est alors amplifiée. [...] C'est là un avantage essentiel de la SFG (DFG) par rapport aux techniques optiques linéaires telles que la spectroscopie infrarouge où la contribution des espèces en volume est prépondérante et masque souvent celle des espèces adsorbées. La susceptibilité, $\chi^{(2)}$, est modélisée par des oscillateurs de Lorentz :

$$\chi^{(2)}(\omega_2) = N \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}}{\omega_2 - \omega_{\nu} + i\Gamma_{\nu}}$$

où ω_{ν} et Γ_{ν} sont respectivement la fréquence propre et la demi-largeur du mode ν et N le taux de couverture de l'adsorbat.

Le signal généré d'intensité $I(\omega_2)$ est une fonction quadratique de la susceptibilité $\chi^{(2)}$: $I(\omega_2) \propto |\chi^{(2)}(\omega_2)|^2$. Enfin, comme tous les dipôles induits à l'interface oscillent en phase, ils émettent un champ cohérent à la somme et à la différence de fréquence. Même si le nombre de photons émis par la couche

3. Extraits de « Spectroscopie sélective de l'interface électrochimique », par A. Tadjeddine et al, dans Images de la Physique.

4. La susceptibilité permet de relier le moment dipolaire induit en un point et le champ électrique en ce point

monomoléculaire adsorbée est très faible, sa détection est facilitée par le fait que ces photons sont dans le visible où les détecteurs sont plus sensibles que dans l'infrarouge et que la direction d'émission est définie avec précision par l'accord de phase.

Ces propriétés remarquables font de la SFG et de la DFG une sonde vibrationnelle adaptée à l'étude des interfaces entre milieux denses tels que les réacteurs de catalyse ou les cellules électrochimiques.

VI.A- Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

44) Proposer un protocole expérimental réalisable au lycée permettant de présenter aux élèves un spectre d'absorption. Donner la liste du matériel nécessaire. Faire apparaître l'allure du spectre visualisé.

45) Donner les caractéristiques des entités chimiques auxquelles la spectroscopie vibrationnelle donne accès. Tracer un axe sur lequel les différentes zones des ondes électromagnétiques seront représentées, avec leurs limites approximatives en fréquence et en longueur d'onde. Situer sur cet axe les zones qui donnent lieu à des transitions vibrationnelles et celles qui donnent lieu à des transitions électroniques.

VI.B- Processus optique linéaire

On modélise une molécule par deux masses ponctuelles m_1 au point M_1 et $m_2 \gg m_1$ au point M_2 , situées à une certaine distance r l'une de l'autre, seules dans l'espace. L'ensemble des interactions entre les deux particules est complexe mais, pour simplifier, on suppose qu'elles sont modélisables par un ressort liant les deux atomes, de longueur à vide ℓ_0 et de constante de raideur k_0 . On note G le barycentre des deux masses, R_G le référentiel barycentrique lié au système et dont les axes sont parallèles à un référentiel galiléen.

46) Justifier, en utilisant les propriétés du barycentre, que l'atome de masse m_2 est quasiment fixe dans le référentiel R_G . Expliquer pourquoi R_G est galiléen.

On envoie une onde incidente sur la molécule M_1M_2 située à l'interface électrochimique (en $x = 0$). Cette onde électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) est plane, progressive, monochromatique, de pulsation ω , et son champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t + kx) \vec{e}_z$$

47) Donner les caractéristiques de cette onde : direction et sens de propagation, polarisation, fréquence.

On associe la notation complexe $\underline{E}_z = E_0 e^{-i\omega t}$, à l'expression du champ électrique perçu par la molécule située en $x = 0$, $\vec{E}_{(x=0)} \cdot \vec{e}_z = E_0 \cos(\omega t)$.

48) Expliciter la condition permettant de négliger la partie magnétique de la force de Lorentz qui s'applique sur l'atome de masse m_1 .

Par la suite, on supposera cette condition vérifiée. Du fait de sa charge partielle δe , l'atome de masse m_1 est soumis à une interaction de la part du champ électrique, qui entraîne un déplacement suivant \vec{e}_z . Lors de son mouvement, cet atome est soumis à une force de frottement fluide. On note z l'abscisse de l'atome à partir de sa position d'équilibre.

49) Montrer qu'avec un choix judicieux du centre du repère, l'équation différentielle à laquelle obéit la coordonnée z de M_1 suivant \vec{u}_z s'écrit :

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{\delta e}{m_1} E_z(t)$$

Indiquer pourquoi il est possible d'utiliser l'expression complexe $\underline{z} = Z_0 e^{-i(\omega t + \Phi)}$ pour résoudre cette équation différentielle en régime sinusoïdal forcé. Donner alors l'expression de \underline{E}_z . Exprimer \underline{z} en fonction de \underline{E}_z , δe , m_1 , ω_0 , ω et Q .

50) Montrer que la molécule se comporte comme un dipôle électrique oscillant de moment dipolaire complexe $\underline{\vec{p}} = \underline{\chi}^{(1)} \underline{E}_z \vec{u}_z$. Exprimer $\underline{\chi}^{(1)}$ en fonction de δe , ω , ω_0 , m_1 et Q . Montrer que la relation trouvée est proche de celle proposée pour $\underline{\chi}^{(2)}$, pour peu que ω soit proche de ω_0 .

51) Tracer l'allure de $|\underline{\chi}^{(1)}|^2$ dans le cas où ω soit proche de ω_0 . Prédire l'allure de $|\underline{\chi}^{(1)}|^2$ dans le cas d'une molécule quelconque.

VI.C- Processus optiques non linéaires

En fait, à l'interface (en $x = 0$), l'onde électromagnétique induit une polarisation de norme

$$\|\vec{p}\| = |\chi^{(1)}| \|\vec{E}\| + |\chi^{(2)}| \|\vec{E}\|^2$$

52) Justifier le terme "d'optique non linéaire" lorsque un processus implique la polarisabilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$. Proposer une explication au fait que les lasers sont indispensables en optique non linéaire.

53) Expliciter la norme de la polarisation d'ordre 2, $\|\vec{E}\|^2$, lorsque deux ondes (de pulsations respectives ω_1 et ω_2) sont impliquées. Montrer en particulier que "ces ondes polarisent le milieu aux pulsations somme ($\omega_1 + \omega_2$) et différence ($\omega_1 - \omega_2$)".

54) Expliquer, en s'appuyant sur les propriétés de $\chi^{(2)}$, en quoi les "ondes à la fréquence somme (SFG) et différence (DFG) [...] constituent une sonde vibrationnelle des interfaces".

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	102	0385