

Concours Centrale - Supélec 1998 PSI PHYSIQUE-CHIMIE

Mouvement de particules dans un fluide. Courbes intensité potentiel.

Données numériques. Charge de l'électron : $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C. Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹. Constante de Faraday : $F = N_A e = 96500$ C.mol⁻¹. Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹. Numéro atomique du fer : $Z=26$.

Partie I - Diffusion de particules

L'équation de diffusion de particules dans un milieu homogène reliant la densité de courant de particules J à leur concentration n est donnée par la loi de Fick. Elle s'écrit, dans le cas d'un problème à une dimension, sous la forme (1). L'équation traduisant la conservation du nombre de particules, à une dimension, prend la forme (2).

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1) \quad \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

I.A - Analogies

Donner deux exemples de grandeurs physiques vérifiant des équations analogues à (1) et (2).

I.B - Equation de conservation

I.B.1) Dans le cas où il y a création de particules à l'intérieur du milieu, l'équation (2) n'est plus vérifiée. Proposer une nouvelle relation et la démontrer.

I.B.2) Donner deux exemples de création de particules à l'intérieur d'un milieu.

I.C - Equation aux dérivées partielles vérifiée par la concentration n .

I.C.1) Quelle est l'équation aux dérivées partielles vérifiée par n ?

I.C.2) Pourquoi cette équation décrit-elle un phénomène irréversible alors qu'une équation d'un type voisin rencontrée en électromagnétisme ne présente pas ce caractère ?

I.D - Utilisation d'un isotope radioactif

L'isotope le plus abondant du fer est ⁵⁶Fe. Un de ses isotopes radioactifs est ⁵⁹Fe. L'activité d'une substance est le nombre de désintégrations par seconde. Le nombre de particules émises par unité de temps est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs présents. La durée nécessaire pour que le nombre de noyaux de l'isotope 59 soit divisé par deux est 45,5 heures.

I.D.1) Quelle composition proposez-vous pour le noyau de l'atome de ⁵⁶Fe ?

I.D.2) Quelle est la structure électronique de l'atome de fer ?

I.D.3) Quelle est la structure électronique de l'ion Fe²⁺ ? Justifier.

I.D.4) Les niveaux d'énergie électronique de l'atome de ⁵⁶Fe sont-ils les mêmes que ceux de l'atome ⁵⁹Fe ?

I.D.5) La particule émise lors de la désintégration est un électron (radioactivité β). Écrire le bilan de cette désintégration.

Expliciter notamment le nombre de masse et le numéro atomique du nucléide obtenu.

I.D.6) On estime que la concentration de ⁵⁹Fe²⁺ est quasi constante si sa variation est inférieure à 1%. Quelle doit être la durée maximale d'une expérience de diffusion pour que l'on puisse négliger la variation de la concentration en ⁵⁹Fe²⁺ due à la désintégration ?

I.E - Réalisation d'une expérience de diffusion

La solution est ici réalisée avec des ions ⁵⁹Fe²⁺. On dépose une goutte d'une solution de sulfate ferreux à 10⁻⁴ mol.L⁻¹ sur un papier filtre imbibé d'une solution d'électrolyte fort. Dans cette première expérience, l'électrolyte support est de l'acide sulfurique à 10⁻¹ mol.L⁻¹. La radioactivité de l'ion ⁵⁹Fe²⁺ permet de suivre la diffusion et la migration des ions fer. On observe au début de l'expérience que le rayon de la tache s'élargit proportionnellement à la racine carrée de la durée. Justifier ce résultat sachant que le rayon ne dépend que du coefficient D et de la durée t . Il est inutile de chercher à résoudre les équations (1) ou (2).

I.F - Profil de concentration en régime permanent

On considère une solution contenant un composé de concentration moléculaire n dépendant uniquement de la coordonnée spatiale x . Dans la région (a) de longueur δ , la concentration est variable avec x , alors que dans la région (b) elle est constante de valeur n_s . Sur le plan de cote $x = 0$ est injecté un courant constant de l'espèce étudiée.

I.F.1) Exprimer la concentration $n(x)$ ainsi que l'intensité du courant de particules injecté en fonction de $n_0 = n(0)$, n_s , δ , D et S .

I.F.2) Les particules diffusantes sont des ions Fe²⁺, la surface S est une électrode plane de platine reliée à un circuit électrique. Préciser le phénomène chimique se produisant sur cette électrode. Calculer numériquement le courant de particules Fe²⁺ injecté sur l'électrode et le courant électrique circulant en amont de cette électrode dans le conducteur qui lui est relié. $S = 10$ cm², n_s

$$= 10^{22} \text{ m}^{-3}, D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \delta = 10 \text{ } \mu\text{m}, n_0 = 10^{23} \text{ m}^{-3}.$$

I.G - Potentiel chimique

Le phénomène de diffusion de particules dans un fluide peut être interprété soit à l'aide de la notion de potentiel chimique soit par la recherche d'une force équivalente.

I.G.1) On considère une mole de gaz parfait. Donner l'expression de la variation isotherme de son enthalpie libre quand la pression varie de dP .

I.G.2) Rétablir l'expression du potentiel chimique du gaz parfait en précisant l'état de référence. On définit en solution aqueuse un potentiel chimique $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln(a_i)$. Définir a_i pour un constituant en solution aqueuse diluée si sa concentration molaire volumique est c_i .

I.G.3) On considère deux solutions séparées par une paroi imperméable au solvant mais perméable au soluté, la concentration du soluté vaut c_1 (mol m⁻³) à gauche de la paroi et c_2 à droite de la paroi. On suppose $c_1 > c_2$. On peut considérer la paroi comme une zone d'épaisseur δ très petite fonctionnant en régime permanent.

a) D'après l'équation (1), dans quel sens la diffusion s'exerce-t-elle ?

b) Quelle est la condition, portant sur les potentiels chimiques pour que la diffusion s'arrête ? En conséquence, pouvez-vous proposer une définition de la force de diffusion ?

I.H - Force de diffusion

Les particules de masse m sont soumises à deux forces :

- une force de frottement visqueux proportionnelle à la vitesse $\mathbf{f}_v = -6\pi\eta a \mathbf{v}$ où η est la viscosité du fluide et a le rayon hydrodynamique de la particule.
- une force due au gradient de concentration $\mathbf{f}_c$.

On se place en régime permanent dans le cas où les différentes grandeurs ne dépendent que de la coordonnée x .

I.H.1) En utilisant la relation de Fick, donner l'expression de f_c en fonction de D , η , a , n et sa dérivée par rapport à x .

I.H.2) En déduire l'expression de l'énergie potentielle dont dérive cette force. Quelle relation entre D , η , a et la température T concilie les points de vue des questions I.F) et I.G) ? Expliquer.

I.H.3) Application numérique : calculer la valeur de a pour $D = 5 \times 10^{-10}$ m².s⁻¹, $\eta = 10^{-2}$ kg.m⁻¹.s⁻¹ et $T = 300$ K.

Partie II - Mouvement d'un ion sous l'action d'un champ électrique

Par la suite, on s'intéresse au mouvement d'un ion de charge $z.e$ et de masse m soumis à un champ électrique $\mathbf{E} = E\mathbf{u}_x$ parallèle à l'axe des x . On ne tient plus compte des phénomènes de diffusion. Cette particule se déplace dans un fluide et est soumise à la force de frottement visqueux $\mathbf{f}_v = -6\pi\eta a \mathbf{v}$ (voir question I.H).

II.A - Action d'un champ indépendant du temps

Donner l'équation du mouvement d'un ion initialement immobile sous l'action du champ permanent $\mathbf{E} = E\mathbf{u}_x$. Montrer que l'on peut définir une vitesse limite $\mathbf{v}_{lim} = u\mathbf{E}$ où u est la mobilité de l'ion que l'on exprimera en fonction de $z.e$ charge de l'ion, a et η .

II.B - Migration des ions : expérience 2

On reprend l'expérience de la question I.E en plaçant cette fois ci deux électrodes aux extrémités du ruban de papier filtre. On applique une différence de potentiel constante égale à 75 V entre ces électrodes distantes de 15 cm. Le centre de la tache radioactive se déplace de 0,02 m en une heure vers l'électrode de potentiel le plus bas. Le rayon de la tache évolue comme indiqué en I.E. Evaluer a pour l'ion Fe²⁺ pour lequel on prendra $\eta = 10^{-2}$ kg.m⁻¹.s⁻¹. Donner un ordre de grandeur du temps caractéristique du mouvement.

II.C - Complexation des ions Fe²⁺

L'expérience de migration précédente est reprise, toutes choses égales par ailleurs, en utilisant comme électrolyte support une solution aqueuse contenant 100 mol.m⁻³ de Na₂SO₄ et 10 mol.m⁻³ de cyanure de potassium KCN ; ces deux électrolytes seront supposés forts. On se propose tout d'abord de déterminer le comportement des ions Fe²⁺ dans cette solution. L'ion complexe

Fe(CN)₆⁴⁻ a pour constante de formation globale $\beta_6 = 10^{42}$.

II.C.1) Proposer une structure de Lewis pour le cyanure d'hydrogène HCN et pour l'ion cyanure.

II.C.2) Quelles propriétés l'ion cyanure présente-t-il en chimie organique ? Proposer un exemple de réaction en justifiant et en explicitant le mécanisme.

II.C.3) Déterminer les concentrations dans la solution migrante, en supposant l'état d'équilibre chimique atteint instantanément.

II.C.4) La tache radioactive se déplace de 0,04 m vers l'électrode positive en une heure. Quelle conséquence pouvez-vous en déduire pour le rayon hydrodynamique de l'ion hexacyanoferrate ?

II.D – Pourrait-on utiliser une solution de H₂SO₄ à 100 mol. m⁻³ à la place du sulfate de sodium ?

Pour répondre à cette question une simulation d'un dosage est fournie. 100 mL d'une solution contenant N_1 moles d'ions Fe²⁺ et N_2 moles d'ions H⁺ sont placés dans un bécher. Une solution de cyanure de sodium à 1,00 mol.L⁻¹ est ensuite ajoutée. Le graphe ci-joint donne l'évolution de certaines grandeurs au cours du dosage.

II.D.1) Que pouvez-vous déduire de l'observation des courbes (3) et (4) ? Pourquoi leur somme vaut-elle toujours 100 % ?

II.D.2) Commenter l'évolution des grandeurs pH et -log([CN⁻]). Proposer une valeur de pKa pour le couple HCN /CN⁻.

Calculer les valeurs de N_1 et N_2 .

II.D.3) L'acide cyanhydrique HCN est volatil et toxique, l'emploi de l'acide sulfurique comme électrolyte support est-il possible ? Justifier votre réponse.

II.E - Action d'un champ sinusoïdal

Le champ électrique E est de la forme $E = E_0 \cos(2\pi ft)$ (f fréquence, t temps).

II.E.1) Donner l'expression de la vitesse de l'ion en régime établi.

II.E.2) Donner l'expression de l'amplitude des oscillations de l'ion.

II.E.3) Application numérique: $m = 10^{-21} \text{ g}$; $\eta = 10^{-2} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $a = 5 \times 10^{-11} \text{ m}$, $E_0 = 200 \text{ V.m}^{-1}$. Calculer le temps caractéristique correspondant au mouvement de l'ion. Conclure. Quelles valeurs de f choisir pour que l'amplitude soit inférieure à 0,1 mm ?

II.F - Conductimétrie

Les grandeurs relatives aux différents ions dans une solution sont notées c_i pour la concentration molaire, u_i pour la mobilité et $z_i \cdot e$ pour la charge.

II.F.1) En se plaçant dans l'hypothèse où la conduction électrique dans la solution est uniquement due au mouvement des ions sous l'action du champ E et où les ions ont à chaque instant leur vitesse limite, montrer que la conductivité de la solution peut

se mettre sous la forme où c_i est la concentration molaire de l'ion d'indice i et Λ_i appelée conductivité molaire équivalente de

l'ion i , s'exprime en fonction de a , η et N_A .

II.F.2) On veut doser par conductimétrie un acide fort de concentration inconnue par une base forte. Expliciter le mode opératoire et expliquer quelle courbe il faut tracer et comment l'interprétation de cette courbe permet de déterminer le titre de l'acide.

II.F.3) Préciser dans quels cas l'utilisation d'un conductimètre est judicieuse pour effectuer un dosage. Proposer un autre exemple de nature différente et justifier la validité de la méthode.

II.F.4) Pourquoi les mesures sont-elles réalisées en courant alternatif ?

Partie III - Principe d'un conductimètre en milieu électriquement perturbé

Un tel conductimètre est basé sur le schéma fonctionnel donné Figure 1.

III.A - Générateur sinusoïdal

On réalise le montage de la Figure 2 dit oscillateur à pont de Wien.

III.A.1) Le décomposer en une chaîne directe et une chaîne de retour dont on précisera les amplifications.

III.A.2) Donner la condition d'oscillations du montage.

III.A.3) Proposer des valeurs numériques des différents éléments permettant une oscillation quasi sinusoïdale à une fréquence de 1000 Hz.

III.B - Convertisseur tension-courant

On admettra que les conditions d'utilisation du montage sont telles que l'amplificateur opérationnel fonctionne en régime linéaire de façon stable. Montrer que le montage de la Figure 3 réalise une conversion tension courant. Déterminer la valeur de k en fonction des paramètres du montage.

III.C - Filtre passe-bas

Quelle doit être la fréquence de coupure du filtre passe-bas pour que le signal $v(t)$ soit pratiquement constant $v(t) = V_0$? Quelle grandeur électrique relative à la cellule la tension V permet-elle alors de mesurer ? Donner son expression en fonction de U_0 valeur efficace de $u_0(t)$, V_0 , k , E_0 .

III.D - Sensibilité aux perturbations

On suppose que l'effet d'une perturbation électrique peut se modéliser comme une tension sinusoïdale de fréquence f et d'amplitude U_p s'ajoutant à la tension mesurée aux bornes de la cellule. Montrer que ce dispositif est pratiquement insensible à cette perturbation. Comment appelle-t-on cette méthode de mesure ?

Partie IV - Courbes intensité potentiel

Pour simplifier l'étude, on se place dans le modèle de la Figure 4.

L'agitation de la solution fait que la concentration des différentes espèces en solution est uniforme en dehors d'une couche limite d'épaisseur $\delta = 10 \mu\text{m}$ au voisinage des électrodes. La conduction dans la couche limite est uniquement due aux phénomènes de diffusion. Les électrodes (1) et (3) ont une forme rectangulaire de surface $S = 10 \text{ cm}^2$ et leur distance est $d = 5 \text{ cm}$ et les différentes grandeurs ne dépendent alors que de la variable x , distance du point à l'électrode (1). On s'intéresse à l'électrode (1) au niveau de laquelle la réaction électrochimique $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ a lieu.

IV.A - Conduction dans la solution

IV.A.1) À quoi est due la conduction dans la zone où la solution est homogène ?

IV.A.2) Exprimer la résistance de cette zone. Application numérique. La solution est composée de $\text{KCl } 100 \text{ mol.m}^{-3}$ et $\text{Fe(NO}_3)_2$ 1 mol.m^{-3} , $\Lambda_{\text{K}^+} = 7,3 \times 10^5 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^5 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{Fe}^{2+}} = 10,6 \times 10^5 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,1 \times 10^5 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

IV.A.3) Que faire pour que cette résistance puisse être négligée ? On se place dans les conditions telles qu'en dehors de la couche limite au niveau des électrodes (1) et (3), les concentrations des différentes espèces sont uniformes et que le potentiel est constant, égal à celui mesuré par l'électrode de référence.

IV.B - Conduction dans la couche limite

IV.B.1) Pourquoi les seules espèces susceptibles de participer à la conduction électrique dans la couche limite de l'électrode (1) sont-elles Fe^{3+} et Fe^{2+} ? On appelle $[\text{Ox}]_0$, $[\text{Red}]_0$ les concentrations molaires en oxydant (réducteur) au niveau de l'électrode (1) et $[\text{Ox}]_s$, $[\text{Red}]_s$ celles dans la solution homogène. On admettra que les coefficients de diffusion de ces deux espèces sont égaux $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

IV.B.2) À l'aide de la question I.F) montrer que l'intensité I peut se mettre sous la forme $I = k([\text{Ox}]_s - [\text{Ox}]_0) = -k([\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0)$ où k est une constante que l'on exprimera en fonction de D , F , δ et S .

IV.B.3) À quoi correspondent les valeurs $I_{\text{ox}} = k[\text{Ox}]_s$ et $I_{\text{red}} = -k[\text{Red}]_s$? Application numérique : vérifier que $k = 5 \text{ A.mol}^{-1}.\text{L}$.

IV.C - Relation intensité potentiel

On suppose que la loi de Nernst peut s'appliquer au niveau des électrodes (1) et (2).

IV.C.1) Donner l'expression de U en fonction des concentrations $[\text{Ox}]_0$, $[\text{Red}]_0$ et $[\text{Ox}]_s$, $[\text{Red}]_s$ puis des intensités I , I_{ox} et I_{red} .

IV.C.2) Tracer l'allure de la courbe donnant l'intensité dans le circuit en fonction de la différence de potentiel U pour les valeurs numériques des questions précédentes.

Données complémentaires. $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $E_{\text{ref}} = 0,248 \text{ V}$ (potentiel de l'électrode de référence), $[\text{Fe}^{3+}]_s = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_s = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.