

Partie A : Le mélange binaire eau - éthanol

A.1)a) Domaine A : vapeur ; domaine C : liquide ;
domaine B : système diphasé liquide / vapeur.
Courbe 1 : courbe de rosée et courbe 2 : courbe d'ébullition.

A.1)b) On lit sur le diagramme que l'ébullition commence à $\theta_{eb} = 83^\circ\text{C}$ (point E de la courbe d'ébullition) ; la composition de la vapeur est donnée par le point E' de la courbe de rosée : on lit

$$y_{ol} = 0,53$$

A la fin de l'ébullition, on a : $y_{ol} = 0,2$, on se trouve donc au point F de la courbe de rosée, et on lit :

$\theta_{eb} = 95^\circ\text{C}$; la composition de la dernière goutte de liquide se lit au point F' de la courbe d'ébullition : on lit :

$$x_{ol} = 0,03$$

A.1)c) (i) : Le point M est représentatif du binaire, donc diphasé. Le point V sur la courbe de rosée donne la composition de la vapeur : on lit :

$y_{ol} = 0,33$ et donc $y_e = 0,67$. Le point L sur la courbe d'ébullition donne la composition du liquide : on lit : $x_{ol} = 0,06$ et donc $x_e = 0,94$.

(ii) Il y a 1 mole en tout, dont n_l de liquide et n_g de vapeur : $n_l + n_g = 1$. Or, il y a 0,2 mol d'éthanol en tout, dont $n_{ol,l} = x_{ol}n_l$ dans le liquide et $n_{ol,g} = y_{ol}n_g$ dans la vapeur. Ainsi :

$$0,2 = x_M = x_{ol}n_l + y_{ol}n_g, \text{ où } x_{ol} \text{ représente}$$

l'abscisse de L et y_{ol} l'abscisse de V : M est donc barycentre de L et V, pondérés respectivement par les

coefficients n_l et n_g : c'est le théorème des moments. On en déduit donc :

$$0,2 = x_{ol}n_l + y_{ol}(1 - n_l) = 0,33 - 0,27n_l, \text{ d'où}$$

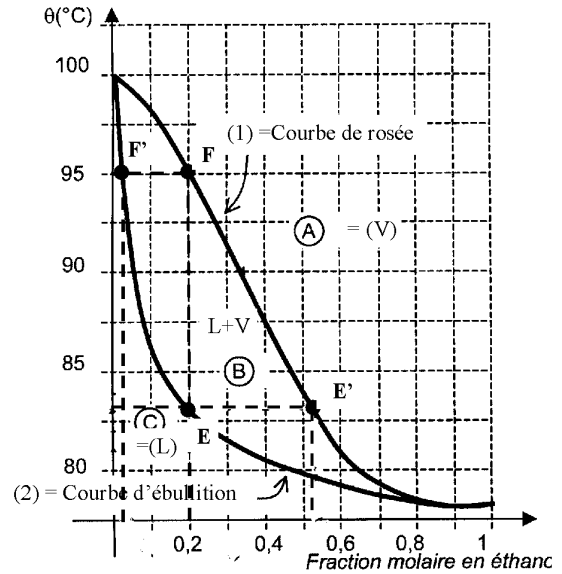
(iii) D'où $n_{ol,g} = y_{ol}n_g = 0,17$ et $n_{ol,l} = x_{ol}n_l = 0,03$, puis $n_{e,g} = (1 - y_{ol})n_g = 0,35$ et $n_{e,l} = (1 - x_{ol})n_l = 0,45$.

(iv) La loi des gaz parfaits donne $PV = n RT \Rightarrow V = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$

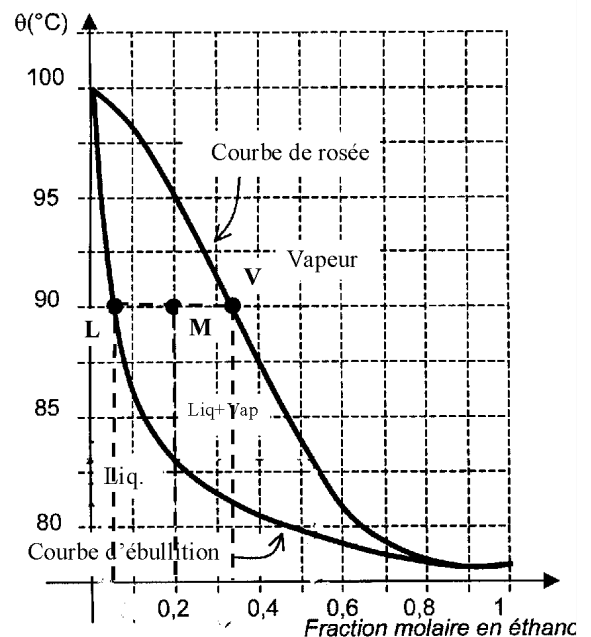
A.2)a) Pour un corps pur sous une phase, le potentiel chimique s'identifie à l'enthalpie libre molaire, et donc

$$S_{m;e,l}^* = - \left(\frac{\partial \mu_{e,l}^*}{\partial T} \right)_P$$

(Cf $dG = -SdT + VdP$), on a :



$$n_l = 0,48 \text{ et donc } n_g = 0,52.$$



L'équilibre de l'eau pure entre les deux phases, à la température T_e^* , sous la pression P impose l'égalité de ses potentiels chimiques : $\mu_{e,l}^*(T_e^*, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P)$.

$$S_{m;e,l}^* = - \left(\frac{\partial \mu_{e,l}^*}{\partial T} \right)_P = \text{cste}, \text{ alors, au cours d'une transformation où } P \text{ est maintenue constante,}$$

A.2)b) Si T_e^* à T :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) = \mu_{e,l}^*(T_e^*, P) - S_{m;e,l}^*(T - T_e^*) \quad (1) \text{ et, de même :}$$

$$\mu_{e,g}^*(T, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P) - S_{m;e,g}^*(T - T_e^*) \quad (2) \text{ En effectuant (1) - (2) :}$$

$$\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P) = (S_{m;e,g}^* - S_{m;e,l}^*)(T - T_e^*) \quad (3) \text{ car } \mu_{e,l}^*(T_e^*, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P), \text{ cqfd.}$$

Or l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau sous (T_e^*, P) vérifie : $L_{v,e}^* = (S_{m;e,g}^* - S_{m;e,l}^*)T_e^*$; (3) se réécrit :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P) = \frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

(3) Le même calcul pour l'éthanol donne donc :

$$\mu_{ol,l}^*(T, P) - \mu_{ol,g}^*(T, P) = \frac{L_{ol,v}^*}{T_{ol}^*} (T - T_e^*) \quad (4)$$

A.2)c) Dans un mélange binaire supposé idéal, on a donc :

$\mu_{e,l}^*(T, P) = \mu_{e,l}^*(T, P) + RT \ln x_e$ et $\mu_{e,g}^*(T, P) = \mu_{e,g}^*(T, P) + RT \ln y_e$. Mais, si le mélange est à l'équilibre, ces deux potentiels chimiques sont égaux, et donc :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) + RT \ln x_e = \mu_{e,g}^*(T, P) + RT \ln y_e \Rightarrow \mu_{e,g}^*(T, P) - \mu_{e,l}^*(T, P) = RT (\ln x_e - \ln y_e) = - \frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

$$RT \ln \frac{x_e}{y_e} = - \frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

d'après (4). On a donc bien :

(5) De même, pour l'éthanol, on a :

$$RT \ln \frac{x_{ol}}{y_{ol}} = - \frac{L_{ol,v}^*}{T_{ol}^*} (T - T_{ol}^*) \quad (6)$$

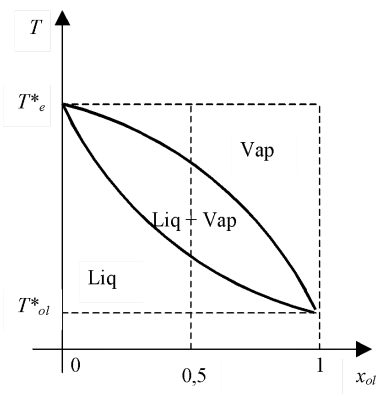
A)2)d) Avec les notations proposées par l'énoncé, on a donc : $\frac{x_{ol}}{y_{ol}} = A_{ol}(T)$ et $\frac{x_e}{y_e} = A_e(T) = \frac{1 - x_{ol}}{1 - y_{ol}}$.

$$\text{On en déduit : } y_{ol} = \frac{A_e(T) - 1}{A_e(T) - A_{ol}(T)} \quad (7) \text{ et } x_{ol} = A_{ol}(T) \frac{A_e(T) - 1}{A_e(T) - A_{ol}(T)} \quad (8)$$

A.2)e) A.N. : $A_{ol} = 0,641$ et $A_e = 1,49$ d'où l'on trouve : $y_{ol,calc} = 0,58$ et $x_{ol,calc} = 0,37$. Ces grandeurs sont très différentes des valeurs expérimentales trouvées précédemment, soit :

$y_{ol} = 0,33$ et $x_{ol} = 0,06$. Le mélange liquide eau - éthanol est donc loin d'être idéal. On pouvait s'en douter, vu la forme des courbes d'équilibre : un mélange idéal aurait donné deux

courbes sans point d'inflexion, en forme de fuseau simple (voir Fig.A.2e)



A.3)a) Le point T^*_{el} est l'azéotrope, voir Fig.A.3a. Lors d'une distillation fractionnée sous la pression atmosphérique, on récupérera l'azéotrope (et non l'éthanol pur).

A.3)b) Le mélange ayant la composition de l'azéotrope, tout au long de l'ébullition, la vapeur et le liquide auront même composition, et la température restera constante, égale à $\theta_a = 78,1^\circ\text{C}$. Lors d'un chauffage progressif d'un mélange azéotrope, on observera un palier d'ébullition horizontal, à température constante, comme pour un corps pur, température égale à $\theta_a = 78,1^\circ\text{C}$, voir Fig.A.3b.

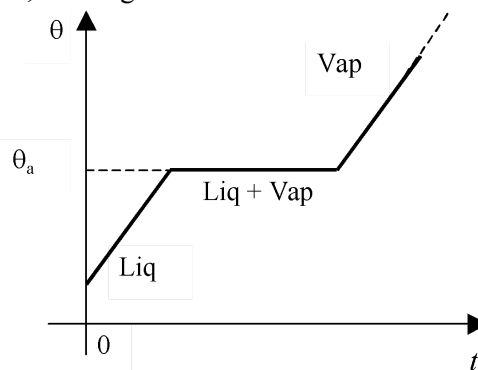
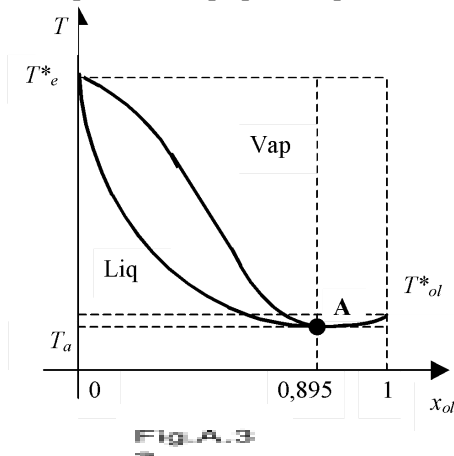


Fig.A.3b

Partie B : Effet Marangoni

B.1)a) On voit que si $\frac{dv}{dx} > 0$, le fluide « lent » du dessous freine le fluide « rapide » du dessus, d'après le signe moins de l'expression de $\vec{dF}$: cette force est analogue à une force de frottement.

B.1)b) Si l'on effectue le bilan des forces de viscosité sur cet élément de volume, on constate que les forces de viscosité ne s'exercent que sur la face à l'abscisse x et celle à l'abscisse $x + dx$ (au niveau des autres faces, il n'y a pas de différence de vitesse entre le fluide à l'intérieur de l'élément de volume considéré et le fluide extérieur).

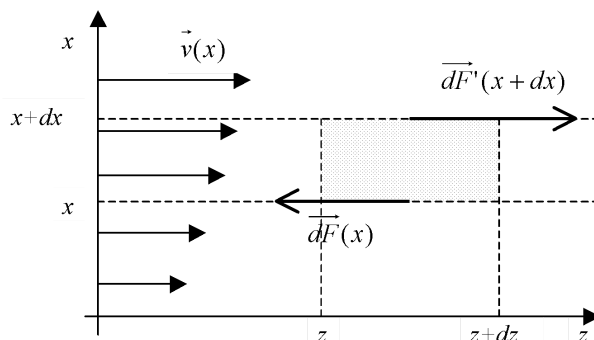
Au niveau de la face « inférieure » d'aire $dydz$ à l'abscisse x , la force de viscosité exercée par le fluide juste en dessous est bien :

$$\vec{dF}(x) = -\eta \frac{dv}{dx}(x) dydz \vec{e}_z$$

Au niveau de la face supérieure, il faut prendre en compte la force de viscosité exercée par le fluide juste au dessus, qui s'écrit, d'après le principe

d'interaction :

$$\vec{dF}'(x + dx) = \eta \frac{dv}{dx}(x + dx) dydz \vec{e}_z$$



La résultante des forces de viscosité sur l'élément de volume est donc bien :

$$\overrightarrow{dF}_{visc} = \overrightarrow{dF}'(x+dx) + \overrightarrow{dF}(x) = \eta \frac{dv}{dx}(x+dx)dydz\vec{e}_z - \eta \frac{dv}{dx}(x)dydz\vec{e}_z = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx dy dz \vec{e}_z \quad (9)$$

B.1)c) La résultante des forces de pressions sur un volume fermé a pour densité volumique :

$$\overrightarrow{df}_{pression} = -\overrightarrow{\text{grad}}(P)$$

B.1)d) L'accélération est : $\frac{D\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}})\vec{v}$. Mais le régime est supposé permanent, et donc $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{0}$, et
ici $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}})\vec{v} = v(x) \cdot \frac{\partial v(x)}{\partial z} = 0$. L'accélération est donc bien uniformément nulle.

B.1)e) Un élément de volume dV subit la force résultante de viscosité $\overrightarrow{dF}_{visc} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dV \vec{e}_z$, la force résultante de pression $\overrightarrow{dF}_{pression} = -\overrightarrow{\text{grad}}(P)dV$ et son poids $\rho dV \vec{g}$.
Le principe fondamental de la dynamique appliqué à cet élément de fluide (dans le référentiel terrestre

galiléen) conduit donc à : $\rho dV \cdot \frac{D\vec{v}}{dt} = \vec{0} = \sum \overrightarrow{dF} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dV \vec{e}_z - \overrightarrow{\text{grad}}(P)dV + \rho dV \vec{g}$ (10), qui conduit à l'expression proposée après division par dV .

B.2)a) On peut supposer que la tension superficielle de ce mélange eau – éthanol dépend des coefficients de tension superficielle de l'eau et de l'éthanol purs comme $\gamma \approx x_e \gamma_e + x_{ol} \gamma_{ol} = \gamma_e - (\gamma_e - \gamma_{ol}) x_{ol}$ (ce serait vrai pour un mélange idéal). Mais la concentration en éthanol diminue quand z augmente. Or $\gamma_e - \gamma_{ol} > 0$, donc γ

augmente quand z augmente, et donc $a = \frac{d\gamma}{dz} > 0$.

B.2)b) La résultante des forces de tension superficielle sur l'élément $dydz$ de l'interface est :

$$\overrightarrow{dF}_{ts} = \overrightarrow{dF}\Big|_{y+dy} + \overrightarrow{dF}\Big|_y + \overrightarrow{dF}\Big|_{z+dz} + \overrightarrow{dF}\Big|_z = [\gamma(y+dy, z) - \gamma(y, z)]dz\vec{e}_y + [\gamma(y, z+dz) - \gamma(y, z)]dy\vec{e}_z$$

soit : $\overrightarrow{dF}_{ts} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial y}(y, z)\vec{e}_y + \frac{\partial \gamma}{\partial z}(y, z)\vec{e}_z \right] dy dz = \overrightarrow{\text{grad}}\gamma dS = a dy dz \vec{e}_z$ (11), ici.

B.2)c) Cet élément d'interface subit les différentes forces :

· actions pressantes normales :

$$\square \text{ exercée par l'air : } \overrightarrow{dF}_{Pair} = -P_0 dy dz \vec{e}_x$$

$\square$ exercée par le vin :

$$\overrightarrow{dF}_{Pvin} = +P(x=h, z) dy dz \vec{e}_x$$

· actions tangentiellles :

$\square$ de viscosité exercée par le vin :

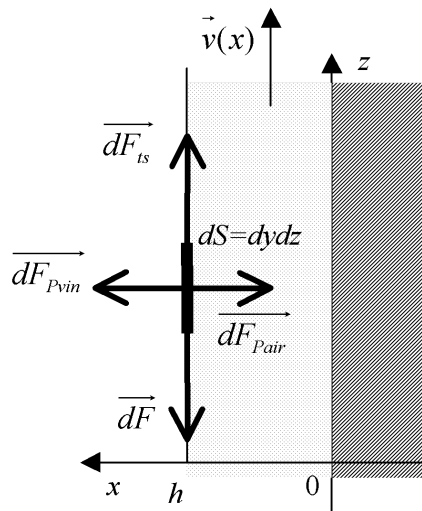
$$\overrightarrow{dF} = -\eta \frac{dv}{dx}(x=h^-, z) dy dz \vec{e}_z$$

$\square$ l'air est supposé non visqueux.

$\square$ le poids est négligeable, car la masse est négligeable

$\square$ et la résultante des tensions superficielles

exercées par le reste de l'interface : $\overrightarrow{dF}_{ts} = a dy dz \vec{e}_z$



La masse de cet élément d'interface étant quasi-nulle (et son accélération nulle...), la somme de toutes ces forces est nulle, et on obtient donc effectivement :

· suivant Ox : $P(x=h, z) = P_0$ (12)

· suivant Oz :
$$-\eta \frac{dv}{dx}(x=h^-, z) + a = 0$$
 (13)

B.3)a) L'équation du mouvement du fluide (10) projetée selon Ox donne $\frac{\partial P}{\partial x}(x, z) = 0$ toujours. $P(x, z)$ ne dépend donc que de z : $P(z) = P(x, z) = P(h, z)$. Mais (12) impose $P(x=h, z) = P_0$, et donc $P(x, z) = P_0$, $\forall (x, z)$.

B.3)b) Les phénomènes visqueux imposent $v(x=0) = 0$ (14).

B.3)c) L'équation du mouvement du fluide (10) projetée selon Oz donne (avec $P = P_0$) :

$$\eta \frac{d^2 v}{dx^2} = \rho g \Rightarrow \frac{dv}{dx} = \frac{\rho g}{\eta} x + C_1$$

La constante d'intégration C_1 se trouve d'après la condition aux limites (13)

$$-\eta \frac{dv}{dx}(x=h^-, z) + a = 0 \Rightarrow a = \eta(C_1 + \rho g h) \Rightarrow C_1 = \frac{a - \rho g h}{\eta}$$

en $x = h$: et donc :

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\rho g}{\eta} (x - h) + \frac{a}{\eta} \quad v(x) = \frac{\rho g}{\eta} \left(\frac{x^2}{2} - hx \right) + \frac{ax}{\eta} + C_2$$

Donc

La constante d'intégration C_2 se trouve d'après la condition aux limites (14) en $x = 0$: $v(x=0) = 0 = C_2$ et

donc, en définitive :
$$v(x) = \frac{\rho g}{\eta} \left(\frac{x^2}{2} - hx \right) + \frac{ax}{\eta}$$
 (15)

B.3)d) Le débit massique D_m à travers une section (S) de film orientée par $\vec{n} = \vec{e}_z$ est :

$$D_m = \iint_{(S)} \rho v(x) \vec{e}_z \cdot \vec{n} dS = \int_{x=0}^h \rho L v(x) dx = \frac{\rho L}{\eta} \left[\rho g \left(\frac{h^3}{6} - \frac{h^2}{2} \right) + a \frac{h^2}{2} \right] \Rightarrow D_m = \frac{\rho L}{\eta} h^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{\rho g h}{3} \right)$$
 (16)

B.3)e) Pour avoir transport du vin vers le haut, il faut

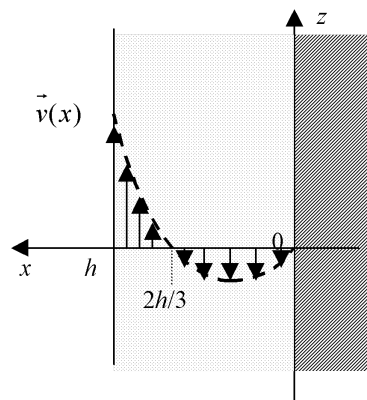
$D_m > 0$, et donc $a > \frac{2}{3} \rho g h = a_c$ (17)

B.3)f) Pour $a = a_c$,
$$v(x) = \frac{\rho g}{\eta} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{hx}{3} \right)$$

En $x = h$: $v(h) = \frac{\rho g h^2}{6\eta}$; la vitesse s'annule en

$x = \frac{2}{3} h$; elle est minimale en $x = \frac{h}{3}$ où

$$v\left(\frac{h}{3}\right) = -\frac{\rho g h^2}{18\eta}$$



D'où le profil de vitesse ci-contre.

Partie C : diffusion de l'éthanol dans le film de vin

C.1)a) La loi de Fick signifie que la diffusion se fait des zones de concentration élevée vers les zones de faible concentration : elle se fait donc dans le sens opposé à $\vec{\text{grad}}(n_{ol})$, d'où le signe « moins ».

On peut citer deux lois analogues :

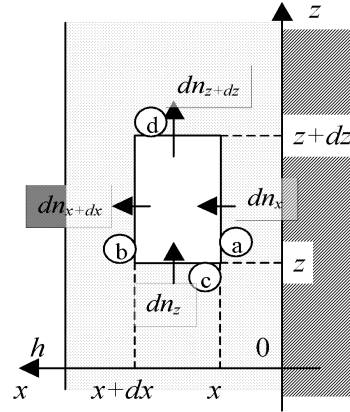
- la loi de Fourier : $\vec{j}_{th} = -k \cdot \vec{\text{grad}}(T)$ où k est la conductivité thermique, énonçant que les transferts thermiques se font vers les températures décroissantes ;
- la loi de d'Ohm locale, en régime permanent : $\vec{j} = -\sigma \cdot \vec{\text{grad}}(V)$ où σ est la conductivité électrique et V le potentiel scalaire, énonçant que le courant électrique descend les potentiels .

C.1)b) On effectue le bilan sur l'intervalle de temps :

$[t, t+dt]$:

Pendant dt :

- il entre $dn_x = \vec{j}_{ol}(x, z) \cdot \vec{e}_x Ldzdt$ par la face (a) à l'abscisse x ;
- il sort $dn_{x+dx} = \vec{j}_{ol}(x+dx, z) \cdot \vec{e}_x Ldzdt$ par la face (b) à l'abscisse $x+dx$;
- il entre $dn_z = \vec{j}_{ol}(x, z) \cdot \vec{e}_z Ldxdt$ par la face (c) à la cote z ;
- il sort $dn_{z+dz} = \vec{j}_{ol}(x, z+dz) \cdot \vec{e}_z Ldxdt$ par la face (d) à la cote z .



La quantité d'éthanol rentrant dans le volume considéré, par unité de temps, est donc, globalement :

$$\delta\Phi_{ol,diff} = \frac{dn_x - dn_{x+dx} + dn_z - dn_{z+dz}}{dt} = L[(j_{ol,x}(x, z) - j_{ol,x}(x+dx, z))dz + (j_{ol,z}(x, z) - j_{ol,z}(x, z+dz))dx]$$

$$\delta\Phi_{ol,diff} = -Ldx dz \left[\frac{\partial j_{ol,x}}{\partial x}(x, z) + \frac{\partial j_{ol,z}}{\partial z}(x, z) \right] \quad (18) \text{ qui est la relation demandée.}$$

Or, d'après la loi de Fick : $j_{ol,x}(x, z) = -D_{ol} \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x, z)$ et $j_{ol,z}(x, z) = -D_{ol} \frac{\partial n_{ol}}{\partial z}(x, z)$

Donc :

$$\delta\Phi_{ol,diff} = D_{ol} Ldx dz \left[\frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial x^2}(x, z) + \frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial z^2}(x, z) \right] \quad (19)$$

C.2)a) Il y a une erreur d'énoncé : le champ des vitesses est $\vec{v} = v(x)\vec{e}_z$, comme dans la partie B.

Entre les dates t et $t+dt$, par convection, en l'absence de diffusion :

- il entre $dn_{conv,z} = n_{ol}(x, z)v(x)Ldxdt$ par la base de (S) à la cote z ;
- il sort $dn_{conv,z+dz} = n_{ol}(x, z+dz)v(x)Ldxdt$ par la base de (S) à la cote $z+dz$.

La quantité d'éthanol rentrant dans (S), par unité de temps, par convection, est donc, globalement :

$$\delta\Phi_{ol,adv} = \frac{dn_{conv,x} - dn_{conv,x+dx}}{dt} = L(n_{ol}(x, z) - n_{ol}(x, z+dz))v(x)dx = \delta\Phi_{ol,adv} = -Lv(x) \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x, z)dx dz \quad (20)$$

C.2)b) En régime permanent, le flux total d'éthanol entrant dans (S) $\delta\Phi = \delta\Phi_{ol,adv} + \delta\Phi_{ol,diff}$ doit être nul, sinon sa concentration varierait dans le temps. D'après (19) et (20), on a donc :

$$D_{ol} \left[\frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial x^2}(x, z) + \frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial z^2}(x, z) \right] - v(x) \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x, z) = 0 \quad (21) \text{ qui est l'équation (E) demandée.}$$

C.2)c) (i) En négligeant le cisaillement, (S*) s'est traduit de $v(x)dt$ selon Oz pendant dt .

· A la date t , (S*) contient $N_{ol}(t) = n_{ol}(x, z)Ldx dz$ moles d'éthanol ;

· A la date $t+dt$, (S^*) contient

$$N_{ol}(t+dt) = n_{ol}(x, z + v(x)dt) L dx dz \quad \text{moles}$$

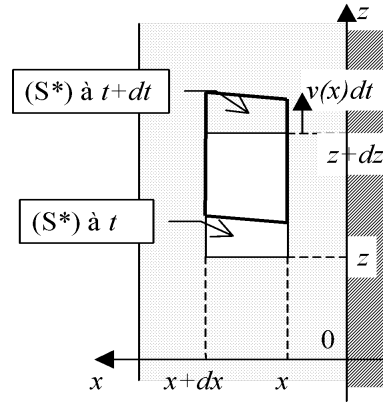
d'éthanol.

(ii) D'où la variation :

$$dN_{ol} = N_{ol}(t+dt) - N_{ol}(t) =$$

$$[n_{ol}(x, z + v(x)dt) - n_{ol}(x, z)] L dx dz$$

Soit
$$dN_{ol} = v(x) \frac{\partial n_{ol}}{\partial z}(x, z) L dx dz dt \quad (22)$$



(iii) C'est le flux diffusif entrant qui fait varier N_{ol} , la conservation de l'éthanol impose :

$\delta\Phi_{ol,diff} dt = dN_{ol}$, ce qui implique avec (19) et (20) et simplification par $L dx dz dt$:

$$D_{ol} \left[\frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial x^2}(x, z) + \frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial z^2}(x, z) \right] = v(x) \frac{\partial n_{ol}}{\partial z}(x, z) \quad : \text{on retrouve bien l'équation (E)} \quad (21)$$

C.2)d) En utilisant la dérivation particulaire (ou dérivation en suivant le mouvement du fluide), on a :

$$\frac{Dn_{ol}}{Dt} = \frac{\partial n_{ol}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\text{grad}})(n_{ol}) = v(x) \frac{\partial n_{ol}}{\partial x} \quad \text{ici où l'on est en régime permanent, et la conservation impose}$$

$$\frac{Dn_{ol}}{Dt} = \frac{\delta\Phi_{ol,diff}}{L dx dz} = D_{ol} \left[\frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial x^2}(x, z) + \frac{\partial^2 n_{ol}}{\partial z^2}(x, z) \right] \quad : \text{équation (E).}$$

$$\vec{j}_{ol}(x=0, z) \cdot \vec{e}_x = -D_{ol} \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x=0, z) = 0$$

C.3)a) Il n'y a pas de flux diffusif d'éthanol sortant du verre ! Donc :

C.3)b) $n_{ol}(x, z)$ proposé vérifie effectivement l'équation (E) et la condition aux limites en $x=0$. Le coefficient b décrit la diminution de la concentration en éthanol quand z augmente : cette diminution est liée à l'évaporation, la partie A indiquant que l'éthanol est plus volatil que l'eau.

On a :
$$\gamma(z) = \gamma_0 + az = \gamma_e - \alpha n_{ol}(x=h, z) \Rightarrow \frac{d\gamma}{dz} = a = -\alpha \frac{\partial n_{ol}}{\partial z}(x=h, z) = +\alpha b \Rightarrow a = \alpha b \quad (23)$$

C.3)c) L'éthanol qui s'évapore est apporté à la surface libre du film par diffusion. Donc

$$Q = \vec{j}_{ol}(x=h, z) \cdot \vec{e}_x = -D_{ol} \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x=h, z) \Rightarrow \frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x=h, z) = -\frac{Q}{D_{ol}} \quad (24)$$

$$\frac{\partial n_{ol}}{\partial x}(x=h, z) = -\frac{bh^2}{D_{ol}\eta} \left(\frac{a}{2} - \frac{\rho gh}{3} \right) = -\frac{ah^2}{D_{ol}\alpha\eta} \left(\frac{a}{2} - \frac{\rho gh}{3} \right) \quad \text{avec (23)}$$

C.3)d) $n_{ol}(x, z)$ proposé donne :

$$Q = \frac{ah^2}{\alpha\eta} \left(\frac{a}{2} - \frac{\rho gh}{3} \right) \Rightarrow \boxed{a^2 - 2 \frac{\rho gh}{3} a - \frac{2\alpha\eta Q}{h^2} = 0} \quad (25) \quad (26).$$

C.3)e) Dans ce problème, a est forcément positif, on garde la racine positive de (26) :

$$a = \frac{\rho gh}{3} + \sqrt{\left(\frac{\rho gh}{3} \right)^2 + \frac{2\alpha\eta Q}{h^2}} \quad (27)$$

L'équation (25) montre que pour que $Q > 0$, il faut $a > \frac{2}{3} \rho gh = a_c$: on retrouve la relation (17) : c'est cohérent : c'est l'évaporation préférentielle de l'éthanol qui crée le gradient vertical positif de tension superficielle qui tire le film vers le haut.

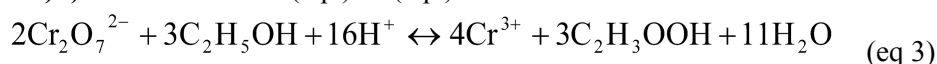
$a = 1,0 \text{ kg.m}^{-1}\text{s}^{-2} \Rightarrow b = \frac{a}{\alpha} = 5.10^2 \text{ mol.m}^{-4}$
C.3)f) A.N. : Sur la hauteur $H = 1 \text{ cm}$ du film, la variation de concentration en surface est alors de $-bH = -5 \text{ mol.m}^{-3} = -5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui semble raisonnable, comparé à la valeur de n_0 : il n'est pas nécessaire d'avoir un gradient de concentration trop intense.

Partie D : Dosage de l'éthanol du vin.

D.1) éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; acide éthanoïque : $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}$. On a la demi-équation rédox :
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (eq 2)

D.2)a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (eq 1)

D.2)b) En combinant $2 \times (\text{eq 1}) - 3 \times (\text{eq 2})$:



D.2)c) On peut passer par les $\Delta_r G^0$ de réaction :

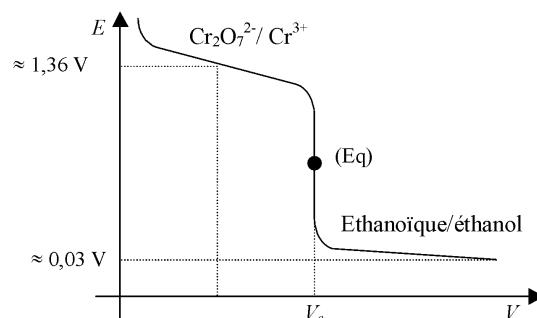
· pour (eq 1), $\Delta_r G_1^0 = -6FE_1^0$ et, pour (eq 2), $\Delta_r G_2^0 = -4FE_2^0$.

· pour (eq 3), $\Delta_r G_3^0 = 2\Delta_r G_1^0 - 3\Delta_r G_2^0 = 12F(E_2^0 - E_1^0) = -RT \ln(K) \Rightarrow \log(K) = 266 \gg \sum |v_i| = 27$:

La réaction rédox entre les ions dichromate et l'éthanol est donc totale, elle peut servir de réaction de dosage, pourvu qu'il y ait un excès d'acide.

D.3)a) (i) On peut employer une électrode de référence au calomel saturé et une électrode de mesure en platine, car les réactifs sont en solution.

(ii) On suit l'évolution de la fém de la pile constituée par ces deux électrodes $E' = E - E_{\text{ECS}}$, où E est le potentiel de la solution. On s'attend à une brusque chute de E' à l'équivalence.



D.3)b) On a mis en solution 5.10^{-2} mol d'acide sulfurique qui libérera $0,1 \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ , le volume initial de la solution étant $0,1 \text{ L}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $\text{pH} = 0$ initialement, en confondant concentration et activité.

D.3)c) Etablissons le tableau de réaction, en considérant celle-ci comme quasi-totale, en notant $c_1 = \frac{c_0}{30}$ la concentration en éthanol du vin dilué de la burette et où $c_0' = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

	$2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ +	$3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +	$16\text{H}^+ \leftrightarrow$	4Cr^{3+} +	$3 \text{ C}_2\text{H}_3\text{OOH}$	$+ 11\text{H}_2\text{O}$
moles en présence	$c_0'V_0$	c_1V	0,1	0	0	(excès)
Avant l'équivalence	$c_0'V_0 - \frac{2}{3}c_1V$	≈ 0	$0,1 - \frac{16}{3}c_1V$	$\frac{4}{3}c_1V$	c_1V	(excès)
Après l'équivalence	≈ 0	$c_1V - \frac{3}{2}c_0'V_0$	$0,1 - 8c_0'V_0$	$2c_0'V_0$	$\frac{3}{2}c_0'V_0$	(excès)

En effet, avant équivalence, l'éthanol est en défaut, le degré d'avancement est $\xi_{av\acute{e}q} = \frac{c_1 V}{3}$; après

équivalence, de dichromate est en défaut, le degré d'avancement est $\xi_{ap\acute{e}q} = \frac{c_0' V_0}{2}$.

$$c_0' V_0 - \frac{2}{3} c_1 V_e = 0 \Rightarrow c_1 = \frac{3c_0' V_0}{2V_e} \Rightarrow c_0 = 30 \frac{3c_0' V_0}{2V_e} = 2,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'équivalence,

$$x = \frac{V}{V_e} = \frac{2c_1 V}{3c_0' V_0} ;$$

Pour la suite, il peut être utile de réécrire ce tableau en fonction du paramètre de dosage

	$2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ +	$3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +	$16\text{H}^+ \leftrightarrow$	4Cr^{3+} +	$3 \text{ C}_2\text{H}_3\text{OOH}$	$+ 11\text{H}_2\text{O}$
Avant l'équivalence	$c_0' V_0 (1-x)$	≈ 0	$0,1 - \frac{16}{3} c_1 V$	$2x c_0' V_0$	$\frac{3}{2} x c_0' V_0$	(excès)
Après l'équivalence	≈ 0	$c_1 V_e (x-1)$	$0,1 - 8 c_0' V_0$	$2 c_0' V_0$	$c_1 V_e$	(excès)

D.3)d) Le tableau donne : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\acute{e}q} = 0,1 - 8 c_0' V_0$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\acute{e}q} = \frac{0,1 - 8 c_0' V_0}{V_0 + V_e} = 0,87 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_{\acute{e}q} = 0,1$$

La solution reste donc toujours très acide, la réaction reste totale : l'ajout d'acide sulfurique était suffisant.

D.3)d) (i) Pour $V_1 = V_e - \frac{V_g}{2}$, le paramètre de dosage $x_1 = 1 - 2,3 \cdot 10^{-3}$. On en déduit :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1 = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Cr}^{3+}]_1 = 9,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_1 = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .$$

(ii) La loi de Nernst appliquée au couple d'espèces majoritaires $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$ donne :

$$E(V_1) = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1 [\text{H}_3\text{O}^+]_1^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]_1^2} \right) = 1,34 \text{ V}$$

(i') Pour $V_2 = V_e + \frac{V_g}{2}$, le paramètre de dosage $x_2 = 1 + 2,3 \cdot 10^{-3}$. On en déduit : $[\text{Cr}^{3+}]_2 = 9,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_2 = 6,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2 = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

(ii) La loi de Nernst appliquée au couple d'espèces majoritaires $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ donne :

$$E(V_1) = E_1^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_2 [\text{H}_3\text{O}^+]_2^4}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2} \right) = 0,07 \text{ V}$$

. Le saut de potentiel à l'équivalence est donc important, et provoqué par l'ajout d'une seule goutte : l'incertitude sur V_e est donc $\delta V_e = V_g$.

D.3)f) Cf : $c_0 = 30 \frac{3c_0' V_0}{2V_e}$, si on suppose que la mesure de V_e est la seule cause d'incertitude, on a :

$$\frac{\delta c_0}{c_0} = \frac{\delta V_e}{V_e} \Rightarrow \delta c_0 = c_0 \frac{V_g}{V_e} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$