

Sujet d'entraînement n° 1

Diffusion de particules — Thermochimie

Partie 1 — Étude d'un équilibre de sédimentation — Mines

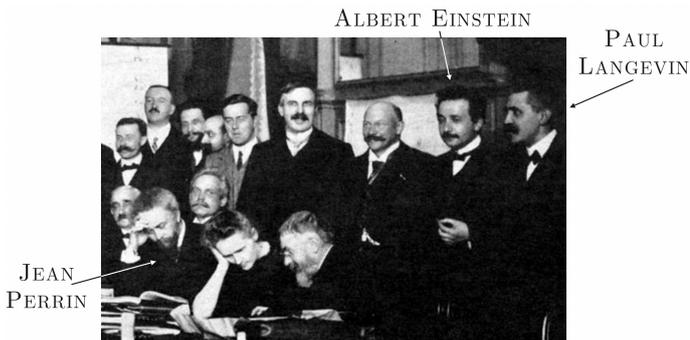
Jean Perrin et l'hypothèse atomique

Les études théoriques sur le mouvement brownien, proposées par Albert Einstein en 1905 et complétées par celles de Paul Langevin en 1908, ont été spectaculairement confirmées par une série d'une dizaine d'expériences réalisées en 1907 et 1909 par Jean Perrin dont nous fêtons le 150^e anniversaire de naissance. Ces études sont les piliers de l'acceptation de l'existence des atomes par la communauté scientifique. Elles ont clos la « controverse atomiste » ouverte par les Grecs six siècles avant notre ère!

Après avoir pris connaissance des résultats de Jean Perrin, en 1908, l'un des derniers farouches anti-atomistes, Wilhelm Ostwald, déclare « *Je suis désormais convaincu que nous sommes entrés en possession de preuves expérimentales du caractère discret ou granulaire de la nature, que l'hypothèse atomique avait cherché en vain depuis des millénaires* ».

Les expériences de Perrin et le modèle de Langevin reposent entièrement sur les modèles microscopiques de Ludwig Boltzmann, fondateur dans la seconde moitié du XIX^e siècle de la physique statistique. Les travaux expérimentaux de Perrin lui permirent notamment de mesurer la constante de Boltzmann k_B . En 1906, donc peu de temps avant la publication de ces travaux, Boltzmann se suicida, las des critiques et des attaques des disciples d'Ostwald...

En 1926, Perrin obtint le prix Nobel pour ses expériences.



Sur la photo ci-contre, prise lors du congrès Solvay de 1911, on retrouve les trois acteurs de cette histoire, entourés de prestigieux collègues. Pour réaliser ses expériences, Jean Perrin utilise des grains de gomme-gutte. Écoutons-le décrire son procédé d'obtention de ses grains : « *La gomme-gutte, qu'on utilise pour l'aquarelle, provient de la dessiccation du latex. Un morceau de cette substance, frotté avec la main sous un mince filet d'eau distillée se dissout peu à peu en donnant une belle émulsion opaque d'un jaune vif, où le microscope*

révèle un fourmillement de grains jaunes de diverses tailles parfaitement sphériques. On peut calibrer ces grains jaunes et les séparer du liquide où ils baignent par une centrifugation énergique ».

Dans ce problème, ces grains seront supposés identiques, de forme sphérique, de rayon $R_b = 0,2 \mu\text{m}$, de volume $V_b = 3,4 \times 10^{-20} \text{ m}^3$ et de masse volumique $\mu_b = 1,2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On note $m_b = 4,1 \times 10^{-17} \text{ kg}$ la masse d'un grain. Dans ses expériences, Jean Perrin fabrique une émulsion en introduisant ces grains dans de l'eau légèrement sucrée. Ce liquide possède une masse volumique assimilable à celle de l'eau pure $\mu_e = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le peu de sucre dissous dans l'eau lui confère tout de même un caractère visqueux. De ce fait, l'eau exerce sur les grains en mouvement lent deux forces :

- la résultante des forces de pression, peu modifiée par rapport à une situation d'équilibre, est donnée par la loi d'Archimède : cette force $\vec{\Pi} = -\mu_e V_b \vec{g}$ est exactement opposée au poids du liquide déplacé par chaque grain ;
- la résultante des forces de frottement visqueux se traduit par une force $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ où $\alpha > 0$ et \vec{v} désigne la vitesse des grains. La formule de Stokes précise que, pour un grain sphérique, $\alpha = 6\pi\eta R_b$ dans laquelle $\eta = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ représente le coefficient de viscosité dynamique de l'eau légèrement sucrée. Avec ces valeurs numériques, on trouve ici $\alpha = 4,5 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

En dehors de ces données, aucune connaissance relative à la viscosité n'est nécessaire à cette étude.

Dans ce qui suit on utilisera la fonction $A(z) = \exp(-z/H)$. Les vecteurs sont surmontés d'une flèche \vec{f} , sauf s'ils sont unitaires et sont alors repérés par un chapeau ($\|\hat{e}_x\| = 1$). La valeur moyenne temporelle d'une fonction $\varphi(t)$ sera notée $\langle \varphi \rangle$. Toute réponse, même qualitative, doit être justifiée. **Les affirmations, même justes, mais non justifiées, ne seront pas prises en compte.**

Étude d'un équilibre de sédimentation

Dans une première expérience, Jean Perrin lâche, sans vitesse initiale, à la surface d'un récipient, un grand nombre ($N = 13000$) de grains dans de l'eau légèrement sucrée. Le récipient a une section S et une hauteur h_1 suffisante pour être considérée comme infinie.

1. Faire le bilan des forces exercées sur un des grains lors de sa chute dans l'eau sucrée.
2. On note $\vec{v}(t) = -v(t)\hat{e}_z$ la vitesse de chute du grain, \hat{e}_z étant l'axe vertical ascendant, et $v(t) > 0$. Établir l'équation différentielle vérifiée par $v(t)$ puis donner sa solution.

Montrer qu'une fois le régime permanent établi, les grains possèdent une vitesse limite $v_\ell = m^*g/\alpha$.

Exprimer le paramètre m^* en fonction de V_b et des masses volumiques μ_b et μ_e . Justifier qu'on nomme cette quantité « masse apparente ».

Exprimer la durée caractéristique τ du régime transitoire en fonction de m_b et α . Évaluer un ordre de grandeur de v_ℓ et de τ .

Même au bout d'une longue durée, les grains ne se tassent pas au fond du récipient. On observe un phénomène de sédimentation : les grains se répartissent sur l'ensemble de la hauteur et la densité de grains, notée $c(z)$ et exprimée en m^{-3} , n'est pas uniforme.

Afin d'interpréter ce phénomène, on introduit deux vecteurs, appelés « densité de flux de particules » et qui s'expriment dans les mêmes unités mais par des lois distinctes :

- un premier vecteur densité de flux, \vec{j}_c , est associé au mouvement de chute des grains. Il est à l'origine d'un phénomène de convection et défini par la relation $\vec{j}_c = -c(z)v_\ell\hat{e}_z$;
- un deuxième vecteur densité de flux est associé au gradient de densité, ici sur l'axe z . L'inhomogénéité crée un courant de particules dont l'expression est donnée par la loi de Fick qui s'écrit ici $\vec{j}_n(z) = -\frac{dc}{dz}D\hat{e}_z$. Le coefficient D se nomme coefficient de diffusion. Il dépend de la nature du milieu et des particules étudiées. Aucune connaissance de la loi de Fick n'est nécessaire à l'étude du problème.

3. Donner les unités (ou dimensions) communes aux vecteurs \vec{j}_c et \vec{j}_n , ainsi que l'unité de D . À l'état d'équilibre macroscopique, caractérisé par une température uniforme T_0 et une répartition de concentration $c(z)$ indépendante du temps, quelle est la relation entre \vec{j}_c et \vec{j}_n ? En déduire une équation différentielle du premier ordre vérifiée par $c(z)$.

En posant $c(z=0) = c_0$, exprimer $c(z)$ en fonction de $A(z)$; on déterminera la distance caractéristique H_b apparaissant dans $A(z)$ en fonction de R_b , D , η , m^* et g .

4. Compte tenu des forces conservatives s'exerçant sur un grain, quelle est l'expression de l'énergie potentielle $E_p^*(z)$ correspondant au poids de la masse apparente m^* du grain à l'altitude z ? En déduire l'expression de D en

fonction de k_B , T_0 , η et R_b permettant d'écrire $A(z) = \exp\left[-\frac{E_p^*(z)}{k_B T_0}\right]$.

5. Sachant que le nombre N de grains est conservé sur la hauteur h_1 du récipient, suffisamment grande pour être supposée infinie, exprimer la concentration c_0 en fonction de N , de la section S et de la distance caractéristique H_b .

Une fois la température de l'émulsion stabilisée à une valeur uniforme $T_0 = 20^\circ\text{C}$, Jean Perrin a compté le nombre moyen $n(z)$ de grains dans des petites tranches régulièrement réparties en hauteur et d'épaisseur e constante. Il publie les résultats que nous avons synthétisés sur la figure I-1 (Annales de chimie et de physique, *Mouvement brownien et réactivité moléculaire*, 8^e série, sept. 1909).

6. En exprimant $c(z)$ en fonction de $n(z)$, déduire de ces données une estimation de la hauteur caractéristique H_b associée ici au phénomène. La hauteur du récipient utilisé par Jean Perrin, $h_1 = 100\ \mu\text{m}$, était-elle suffisante au regard des hypothèses faites ici?

7. Estimer la valeur de k_B qu'a pu déduire Jean Perrin de cette expérience. Identifier des causes d'erreurs expérimentales.

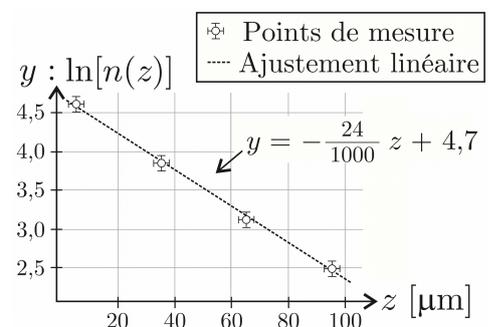


FIGURE I-1 – Sédimentation de grain

Partie 2 — Séchage des sols — CCINP PSI

On se propose ici de déterminer le temps de séchage complet d'un sol saturé en eau (photo figure I-2).



FIGURE I-2 – Sol saturé en eau

On travaille en coordonnées cartésiennes (x, y, z) de base orthonormée $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. Le sol (figure I-3) est considéré comme infini dans les directions \vec{e}_x et \vec{e}_y . Le plan $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$ est ici considéré comme imperméable. Le sol s'étend depuis la côte $z = 0$ jusqu'à la côte H .

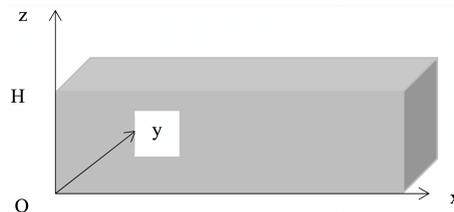


FIGURE I-3 – Modèle du sol

On note T la température, supposée uniforme, de l'air extérieur situé en $z > H$ et assimilable à un gaz parfait; R désigne la constante des gaz parfaits et \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro. La pression partielle de l'eau dans l'atmosphère est notée P_{ext} .

On admet que, sous l'action de l'air extérieur, le sol s'assèche par sa partie supérieure. On adopte un modèle dans lequel $z_m(t)$ délimite la partie mouillée du sol. On a $z_m(t = 0) = H$. On note n_{liq} le nombre de molécule d'eau liquide par unité de volume de sol; n_{liq} est supposé constant dans la partie mouillée du sol.

À la date t , dans la zone $z < z_m(t)$, le sol est mouillé et contient de l'eau liquide. Dans la zone $z > z_m(t)$, le sol est sec mais contient de la vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait. On fait l'hypothèse que cette vapeur d'eau est également à la température uniforme T . Elle diffuse vers l'extérieur suivant la loi de Fick de coefficient de diffusion D .

À l'interface sol-atmosphère, en $z = H$, le vecteur densité de courant en molécules d'eau est de la forme

$$\vec{j} = h(P(H) - P_{\text{ext}}) \vec{e}_z,$$

où $P(H)$ est la pression partielle en eau en $z = H$.

À la date t , pour $z > z_m(t)$, on note $n_{\text{vap}}(z, t)$ la densité locale en molécules d'eau sous forme vapeur et $\Phi_s(z, t)$ le débit ascendant en molécules d'eau qui traversent une section horizontale S , orientée vers le haut et située à la côte z .

1. Rappeler la définition de la vapeur saturante. Écrire une condition faisant intervenir la pression partielle P_{ext} de l'eau dans l'atmosphère et la pression saturante de l'eau notée $P_{\text{sat}}(T)$ pour que le sol puisse effectivement sécher.
2. Pourquoi un sol sèche-t-il plus vite lorsqu'il y a du vent?
3. Rappeler la loi de Fick et préciser les unités, dans le système international, des grandeurs qui interviennent.
4. On suppose que dans le sol le phénomène de diffusion est en régime stationnaire. Justifier que le débit Φ_s est uniforme.
5. Pour $z_m(t) < z < H$, déterminer l'expression de $n_{\text{vap}}(z)$ en fonction de $n_{\text{vap}}(z_m(t))$, Φ_s , D , S , z et $z_m(t)$.
6. En considérant qu'en $z = z_m(t)$, la vapeur d'eau est en équilibre thermodynamique avec l'eau liquide, exprimer $n_{\text{vap}}(z_m(t))$ en fonction de \mathcal{N}_A , $P_{\text{sat}}(T)$, R et T .
7. En déduire l'expression de $n_{\text{vap}}(z)$ en fonction de \mathcal{N}_A , $P_{\text{sat}}(T)$, R , T , Φ_s , D , S , z et $z_m(t)$.

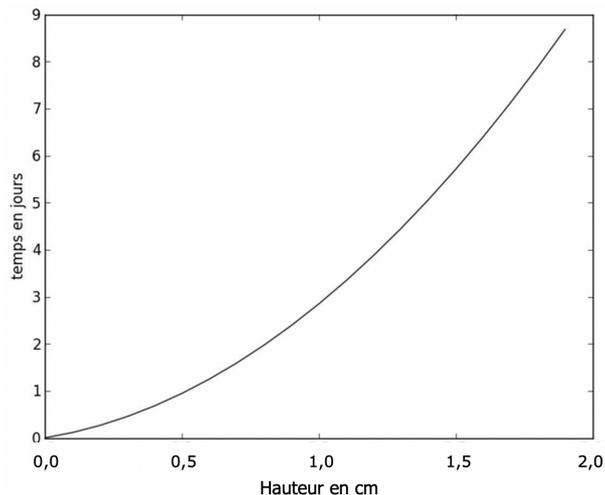


FIGURE I-4 – Temps de séchage en fonction de la hauteur H

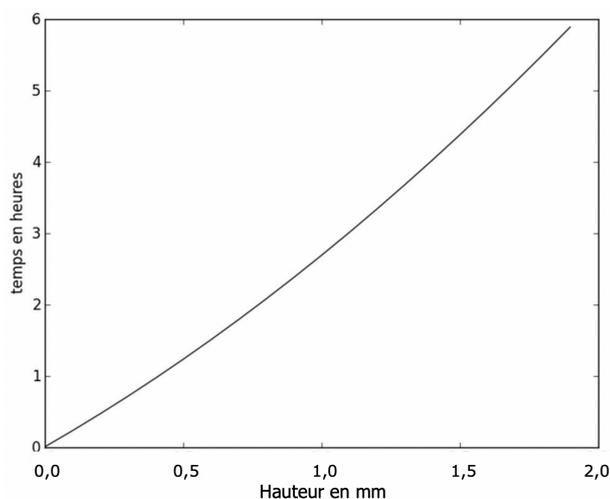


FIGURE I-5 – Temps de séchage en fonction de la hauteur H

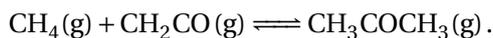
8. Exprimer alors $P(H)$ en fonction de $P_{\text{sat}}(T)$, \mathcal{N}_A , R , T , Φ_s , D , S , H et $z_m(t)$.
9. En utilisant la condition à l'interface sol-atmosphère, exprimer Φ_s en fonction de h , $P_{\text{sat}}(T)$, P_{ext} , S , R , T , H , $z_m(t)$, \mathcal{N}_A et D .
10. Écrire une équation différentielle de conservation des molécules d'eau à l'interface $z = z_m(t)$ reliant Φ_s , n_{liq} et $\frac{dz_m(t)}{dt}$.
11. À l'aide des deux équations établies aux deux questions précédentes, en déduire l'équation différentielle vérifiée par $z_m(t)$, puis exprimer le temps de séchage $\tau_{\text{séchage}}$ en fonction de h , P_{sat} , P_{ext} , n_{liq} , R , T , H , \mathcal{N}_A et D .
12. Le temps de séchage des sols dépend du phénomène de diffusion de la vapeur d'eau dans le sol et du phénomène d'évaporation à l'interface sol-atmosphère. On peut définir asymptotiquement deux zones, délimitées par une hauteur notée H_{lim} , dans lesquelles soit le phénomène de diffusion, soit le phénomène d'évaporation est déterminant.
Préciser l'expression de H_{lim} en fonction de h , R , T , \mathcal{N}_A et D .
13. Les figures I-4 et I-5 représentent le temps de séchage en fonction de la hauteur H pour $T = 300 \text{ K}$, $D = 5 \times 10^{-6} \text{ SI}$, $h = 5 \times 10^{17} \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $P_{\text{ext}} = 600 \text{ Pa}$ et $n_{\text{liq}} = 1,2 \times 10^8 \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3}$.
Déterminer à l'aide de ces courbes (échelles différentes) la valeur numérique de H_{lim} et préciser le positionnement de chacune de ces zones.

Constantes physiques

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Partie 3 — Synthèse de la propanone

Le méthane réagit avec le cétène CH_2CO pour donner la propanone selon la réaction



1. Calculer $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$, $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$ et $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$.
2. En déduire les valeurs de la constante K° et de l'entropie absolue de la propanone, à 298 K.
3. Déterminer la température T_1 pour laquelle $K^\circ = 20$, en admettant que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ soit indépendante de la température.

On réalise l'équilibre ci-dessus à la température T_1 .

4. Calculer le taux de transformation du cétène à l'équilibre, lorsque celui-ci est obtenu sous une pression totale de 1,0 bar.
5. Sous quelle pression totale faut-il opérer pour obtenir un taux de transformation de 98 %, les réactifs étant pris en proportions stœchiométriques?

Données à 298 K :

espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_2\text{CO}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74,83	-61,03	-216,5
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-50,81	-61,86	-152,7
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	186,2	247,3	—

Partie 4 — Décomposition de HI

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considère l'équilibre de décomposition de l'iodure d'hydrogène en dihydrogène et diiode, en phase gazeuse, traduit par l'équation bilan



On donne les enthalpies et entropies standard de cette réaction, indépendantes de la température :

$$\Delta_r H_1^\circ = 9,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ = -21,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Calculer $\Delta_r G_1^\circ(400 \text{ K})$, enthalpie libre standard de cette réaction à $T = 400 \text{ K}$.
2. Calculer $K_1^\circ(400 \text{ K})$, constante d'équilibre de cette réaction.

Cette réaction est effectuée dans un réacteur thermostaté à $T = 400 \text{ K}$, sous la pression constante $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On introduit initialement une quantité n_0 d'iodure d'hydrogène pur dans le réacteur. On note τ le taux d'avancement à l'équilibre (c'est-à-dire le rapport de la quantité d'iodure d'hydrogène ayant réagi à la quantité initiale d'iodure d'hydrogène n_0).

3. Exprimer les quantités de chaque constituant à l'équilibre en fonction de n_0 et τ .
4. Exprimer la constante d'équilibre $K_1^\circ(400 \text{ K})$ en fonction des pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre.
5. En déduire une relation entre $K_1^\circ(400 \text{ K})$ et τ . Calculer τ .