

## Sujet d'entraînement n° 1

## Solution

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

1. Dans le référentiel terrestre galiléen, un grain de masse  $m_b = V_b \mu_b$  est soumis à :

— son poids  $\mu_b V_b \vec{g} = -\mu_b V_b g \hat{e}_z$  ;

— la poussée d'Archimède  $\vec{\Pi} = -\mu_e V_b \vec{g} = \mu_e V_b g \hat{e}_z$  ;

— le frottement visqueux  $\vec{f} = -\alpha \vec{v} = \alpha v \hat{e}_z$  .

2. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un grain s'écrit

$$\mu_b V_b \frac{d\vec{v}}{dt} = \mu_b V_b \vec{g} - \mu_e V_b \vec{g} - \alpha \vec{v}$$

soit en projection selon  $\hat{e}_z$

$$-\mu_b V_b \frac{dv(t)}{dt} = -\mu_b V_b g + \mu_e V_b g + \alpha v(t)$$

soit

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{\alpha}{\mu_b V_b} v(t) = \left(1 - \frac{\mu_e}{\mu_b}\right) g .$$

La solution générale de l'équation homogène est de la forme

$$v_h(t) = A \exp\left(-\frac{\alpha}{\mu_b V_b} t\right) .$$

Une solution particulière est

$$v_p(t) = \frac{(\mu_b - \mu_e) V_b g}{\alpha} .$$

On a donc

$$v(t) = A \exp\left(-\frac{\alpha}{\mu_b V_b} t\right) + \frac{(\mu_b - \mu_e) V_b g}{\alpha} .$$

On détermine  $A$  avec la condition  $v(0) = 0$ , d'où

$$v(t) = \frac{(\mu_b - \mu_e) V_b g}{\alpha} (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\mu_b V_b}{\alpha} .$$

En régime permanent, la vitesse limite est

$$v_\ell = \frac{m^* g}{\alpha} \quad \text{avec} \quad m^* = (\mu_b - \mu_e) V_b .$$

C'est la vitesse qu'aurait un grain de masse  $m^*$  soumis à son seul poids et au frottement fluide. On peut décrire le mouvement d'un grain en incluant la poussée d'Archimède dans le poids (« poids apparent »), ce qui revient à associer une « masse apparente » au grain.

La durée caractéristique du régime transitoire est

$$\tau = \frac{m_b}{\alpha} .$$

La vitesse limite est de l'ordre de

$$v_\ell = \frac{200 \times 3,4 \times 10^{-20} \times 10}{4,5 \times 10^{-9}} = \frac{6,8}{4,5} 10^{2-20+1+9}$$

soit

$$v_\ell = 1,5 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 15 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Cette valeur est très faible !

La durée du transitoire vaut

$$\tau = \frac{4,1 \times 10^{-17}}{4,5 \times 10^{-9}}$$

soit  $\tau = 10^{-8} \text{ s} = 10 \text{ ns}$  .

Cette valeur est très faible ; on peut considérer que l'établissement du régime permanent est instantané.

3. Les flux des vecteurs  $\vec{j}_c$  et  $\vec{j}_n$  dont un nombre de particules par unité de temps ; ces vecteurs s'expriment donc en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  . Leur dimension est  $\text{L}^{-2} \text{T}^{-1}$  .

Le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  .

À l'état d'équilibre macroscopique, le flux descendant sous l'effet de la gravitation compense le flux ascendant sous l'effet de la diffusion, soit

$$\vec{j}_c + \vec{j}_n = \vec{0} .$$

Avec les expressions données pour ces deux vecteurs, on a donc

$$-c(z) v_\ell \hat{e}_z - \frac{dc}{dz} D \hat{e}_z = \vec{0}$$

d'où

$$\frac{dc(z)}{dz} + \frac{v_\ell}{D} c(z) = 0 .$$

La solution est

$$c(z) = c_0 A(z)$$

où

$$A(z) = e^{-z/H_b} \quad \text{avec} \quad H_b = \frac{D}{v_\ell} .$$

Avec  $v_\ell = m^* g f / \alpha$  et  $\alpha = 6\pi\eta R_b$ , on en déduit

$$H_b = \frac{6\pi\eta R_b D}{m^* g} .$$

4. La résultante des forces conservatives (poids et poussée d'Archimède) s'exerçant sur un grain s'écrit

$$\vec{F} = -m^* g \hat{e}_z = -\frac{dE_p^*}{dz} \hat{e}_z.$$

En prenant l'origine de l'énergie potentielle en  $z = 0$ , on en déduit

$$E_p^*(z) = m^* g z.$$

En écrivant

$$A(z) = \exp\left(-\frac{z}{H_b}\right) = \exp\left(-\frac{m^* g z}{k_B T}\right)$$

on identifie

$$H_b = \frac{k_B T}{m^* g} = \frac{6\pi\eta R_b D}{m^* g}$$

d'où l'expression du coefficient de diffusion

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_b}.$$

5. En approximant  $h_1 \rightarrow \infty$ , le nombre total de grains est

$$N = \int_0^\infty c(z) S dz = c_0 S \int_0^\infty e^{-z/H_b} dz = c_0 S H_b,$$

d'où

$$c_0 = \frac{N}{S H_b}.$$

6. Une tranche d'épaisseur  $e$  a un volume  $Se$ . En considérant  $c(z)$  comme uniforme sur la petite épaisseur  $e$ , le nombre de grains contenus dans la tranche est

$$n(z) = c(z) S e.$$

On a donc  $n(z) = S e c_0 e^{-z/H_b}$ , d'où

$$\ln[n(z)] = \ln(S e c_0) - \frac{z}{H_b}.$$

Cette relation est en accord avec le graphe affine proposé, de pente  $-1/H_b$ .

On obtient  $H_b = \frac{1000}{24}$  soit  $H_b = 42 \mu\text{m}$ .

La hauteur  $h_1 = 100 \mu\text{m}$  ne peut pas être considérée comme infinie devant  $H_b = 42 \text{ m}$ ; on a d'ailleurs  $e^{-h_1/H_b} \approx 0,09$  qui n'est pas négligeable.

7. On a

$$k_B = \frac{m^* g H_b}{T} = \frac{200 \times 3,4 \times 10^{-20} \times 9,8 \times 42 \times 10^{-6}}{293}$$

soit  $k_{B,\text{exp}} = 9,6 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

L'ordre de grandeur est correct, mais l'écart avec la valeur tabulée est de plus de 30 %.

Les causes d'erreurs expérimentales possibles peuvent être :

- la mesure de la position  $z$  de la tranche;
- le comptage des particules sur l'épaisseur  $e$  de la tranche. L'ordonnée à l'origine du graphe donne

$$\ln(S e c_0) = \ln\left(\frac{N e}{H_b}\right) \approx 4,7$$

d'où  $e = \frac{42 \times 10^{-6} \times e^{4,7}}{13000} = 0,36 \mu\text{m}$  : la mesure est délicate!

## Partie 2 — Séchage des sols

1. La pression de vapeur saturante est la pression d'une phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide du même corps.

Pour que le sol puisse sécher, il faut  $P_{\text{ext}} < P_{\text{sat}}(T)$ , sinon l'eau du sol pourra être en équilibre avec la vapeur d'eau de l'air.

2. La pression partielle de l'eau est un peu plus élevée au voisinage du sol humide. Le vent tend à homogénéiser cette pression partielle, et donc à la faire diminuer au voisinage du sol, ce qui tend à favoriser l'évaporation.

3. Loi de Fick :  $\vec{j}_N = -D \vec{\text{grad}} n$ , où

- $\vec{j}_N$  est le vecteur densité de courant de particules, dont le module s'exprime en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $n$  est la densité volumique de particules, en  $\text{m}^{-3}$ ;
- $D$  est le coefficient de diffusion, en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

4. Dans le phénomène unidimensionnel étudié ici, le bilan de particules s'écrit

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_N}{\partial x}.$$

En régime stationnaire, soit  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ , on a donc  $\frac{\partial j_N}{\partial x} = 0$  et  $j_N$  est uniforme (indépendant de  $x$ ). Le flux étant donné par  $\Phi_s = j_N S$ , on en déduit qu'il est uniforme.

5. Dans la zone  $z_m(t) < z < H$ , la vapeur d'eau suit la loi de Fick

$$j_N = -D \frac{dn_{\text{vap}}(z)}{dz} \quad \text{avec} \quad \Phi_s = S j_N$$

d'où

$$\frac{dn_{\text{vap}}(z)}{dz} = -\frac{\Phi_s}{DS}.$$

On en déduit

$$\int_{n_{\text{vap}}(z_m(t))}^{n_{\text{vap}}(z)} dn_{\text{vap}} = -\frac{\Phi_s}{DS} \int_{z_m(t)}^z dz$$

d'où

$$n_{\text{vap}}(z) = n_{\text{vap}}(z_m(t)) - \frac{\Phi_s}{DS} [z - z_m(t)].$$

6. L'équation d'état des gaz parfait s'écrit

$$PV = N(\text{mol})RT = \frac{N}{N_A} RT$$

où  $N(\text{mol})$  est le nombre de moles de gaz dans le volume  $V$  et  $N$  le nombre de particules de gaz dans ce volume.

On a donc

$$P = \frac{N RT}{V N_A}.$$

On retrouve la densité volumique de particules  $n = \frac{N}{V}$

d'où  $P = n \frac{RT}{N_A}$ .

En écrivant cette équation d'état à la cote  $z = z_m(t)$  où  $P = P_{\text{sat}}(T)$ , on obtient

$$n_{\text{vap}}(z_m(t)) = \frac{N_A P_{\text{sat}}(T)}{RT}.$$

7. Le résultat de la question 5 permet alors d'écrire

$$n_{\text{vap}}(z) = \frac{N_A P_{\text{sat}}(T)}{RT} - \frac{\Phi_s}{DS} [z - z_m(t)].$$

8. On a vu que la loi des gaz parfaits permet d'écrire

$$P(z) = n_{\text{vap}}(z) \frac{RT}{N_A}.$$

Pour  $z = H$  on obtient

$$P(H) = n_{\text{vap}}(H) \frac{RT}{N_A}.$$

D'après le résultat de la question précédente, on en déduit

$$P(H) = \frac{RT}{N_A} \left( \frac{N_A P_{\text{sat}}(T)}{RT} - \frac{\Phi_s}{DS} [H - z_m(t)] \right)$$

soit

$$P(H) = P_{\text{sat}}(T) - \frac{RT \Phi_s}{N_A DS} [H - z_m(t)].$$

9. Le flux à l'interface sol-atmosphère est donné par

$$\Phi_s = jS = hS(P(H) - P_{\text{ext}})$$

soit

$$\begin{aligned} \Phi_s &= hS \left[ P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}} - \frac{RT \Phi_s}{N_A DS} (H - z_m(t)) \right] \\ &= hS [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}] - \frac{hRT}{N_A DS} [H - z_m(t)] \Phi_s. \end{aligned}$$

On en déduit

$$\Phi_s = \frac{hS [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]}{1 + \frac{hRT}{N_A D} [H - z_m(t)]}$$

10. Soit  $dz_m(t) < 0$  la variation de  $z_m(t)$  pendant  $dt$  ( $z_m(t)$  diminue quand l'eau s'évapore). Le volume de sol séchant pendant  $dt$  est donc  $d\tau = -S dz_m(t)$ ; la quantité de moles de vapeur d'eau créée est donc

$$n_{\text{liq}} d\tau = -S n_{\text{liq}} dz_m(t).$$

Ces molécules sont évacuées par diffusion à travers l'interface en  $z = z_m(t)$ ; la quantité diffusant à travers cette section est  $\Phi_s dt$ . Par identification, on a donc

$$-S n_{\text{liq}} dz_m(t) = \Phi_s dt$$

soit

$$\frac{dz_m(t)}{dt} = -\frac{\Phi_s}{n_{\text{liq}} S}.$$

11. En combinant les deux questions précédentes, on obtient

$$\frac{dz_m(t)}{dt} = -\frac{h}{n_{\text{liq}}} \frac{[P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]}{1 + \frac{hRT}{N_A D} [H - z_m(t)]}.$$

Nous allons procéder par séparation des variables :

$$\left( 1 + \frac{hRT}{N_A D} [H - z_m(t)] \right) dz_m = -\frac{h}{n_{\text{liq}}} [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}] dt.$$

Intégrons de  $t = 0$  où  $z_m = H$  à  $t = \tau$  où  $z_m = 0$  :

$$\begin{aligned} \int_H^0 \left( 1 + \frac{hRT}{N_A D} [H - z_m(t)] \right) dz_m &= -\frac{h}{n_{\text{liq}}} [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}] \int_0^\tau dt, \\ &= -\frac{h}{n_{\text{liq}}} [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}] \tau, \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} -\frac{h}{n_{\text{liq}}} [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}] \tau &= \left[ z - \frac{hRT}{2N_A} (H - z)^2 \right]_H^0 \\ &= -H - \frac{hRT}{2N_A D} H^2 \end{aligned}$$

d'où

$$\tau_{\text{séchage}} = \frac{n_{\text{liq}} H}{h [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]} \left[ 1 + \frac{hRT H}{2N_A D} \right]$$

12. On peut écrire

$$\tau_{\text{séchage}} = \frac{n_{\text{liq}} H}{h [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]} \left[ 1 + \frac{H}{H_{\text{lim}}} \right]$$

avec

$$H_{\text{lim}} = \frac{2N_{\text{A}} D}{hRT}$$

Le terme  $H_{\text{lim}}$  apparaît que le rapport d'un terme diffusif (numérateur, proportionnel au coefficient de diffusion  $D$ ) sur un terme d'évaporation (dénominateur, proportionnel au coefficient  $h$ ) :

$$H_{\text{lim}} = \frac{\text{diffusion}}{\text{évaporation}}.$$

On peut donc distinguer deux domaines :

$H_{\text{lim}} \ll 1$  : l'évaporation est prédominante;

$H_{\text{lim}} \gg 1$  : la diffusion est prédominante.

13. Pour  $H \ll H_{\text{lim}}$ , on a  $1 + \frac{H}{H_{\text{lim}}} \approx 1$ , d'où la forme approchée

$$\tau_{\text{séchage}} = \frac{n_{\text{liq}} H}{h [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]}.$$

Le temps de séchage est fonction linéaire de  $H$ , ce qui apparaît sur la figure 12 pour une hauteur  $H$  de l'ordre du millimètre.

Pour  $H \gg H_{\text{lim}}$ , on a  $1 + \frac{H}{H_{\text{lim}}} \approx \frac{H}{H_{\text{lim}}}$ , d'où la forme approchée

$$\tau_{\text{séchage}} = \frac{n_{\text{liq}}}{h [P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{ext}}]} H^2.$$

Le temps de séchage est fonction quadratique de  $H$  (courbe parabolique), ce qui semble compatible avec l'aspect de la figure 11.

Avec les données, on calcule

$$H_{\text{lim}} = \frac{2 \times 6,022 \times 10^{23} \times 5 \times 10^{-6}}{5 \times 10^{17} \times 8,31 \times 300}$$

soit  $H_{\text{lim}} = 4,8 \text{ mm}$ .

Cette valeur est compatible avec l'allure linéaire du début de la courbe de la figure 12, que l'on observe pour  $H < \frac{H_{\text{lim}}}{10} = 0,5 \text{ mm}$ .

La courbe de la figure 11 fait apparaître le début de la zone où la diffusion est prédominante.

- On retrouve le caractère lent du phénomène diffusif : quand l'évaporation prédomine, il faut un temps 2 fois plus élevé pour sécher une hauteur 2 fois plus grande de sol ; quand la diffusion prédomine, il faut un temps 4 fois plus élevé pour sécher une hauteur 2 fois plus grande de sol.

## Partie 3 — Synthèse de la propanone

1. On calcule

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -216,5 + 74,83 + 61,03$$

soit

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -80,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

ainsi que

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -152,7 + 50,81 + 61,86,$$

soit

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -40,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On en déduit

$$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r G^\circ(298 \text{ K})}{298},$$

d'où  $\Delta_r S^\circ = -136,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r S^\circ < 0$ , ce qui était prévisible car  $\Delta_r \nu(\text{g}) = -1 < 0$ .

2. On a

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1,05 \times 10^7.$$

$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3) - S^\circ(\text{CH}_4) - S^\circ(\text{CH}_2\text{CO})$ , d'où

$$S^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 297,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. La relation de Van't Hoff s'écrit

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

En intégrant entre  $T_0$  et  $T_1$  :

$$\ln \frac{K_1^\circ}{K_0^\circ} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

soit

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_1^\circ}{K_0^\circ}$$

On a donc  $T_1 = 500 \text{ K}$ .

4. Les réactifs sont pris seuls dans leurs proportions stœchiométriques :  $n_0$ . À l'équilibre, on a donc

$$n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_2\text{CO}) = n_0 - \xi \text{ et } n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \xi$$

Le taux de transformation du cétène est défini par

$$\alpha = \frac{\text{quantité ayant réagi}}{\text{quantité initiale}} = \frac{\xi}{\alpha}$$

On a donc  $\xi = n_0\alpha$ , d'où

$$n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_2\text{CO}) = n_0(1 - \alpha)$$

et

$$n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = n_0\alpha$$

À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{n_0\alpha}{[n_0(1 - \alpha)]^2} \frac{n_0(2 - \alpha)P^\circ}{P} = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2}$$

car  $P = P^\circ$ . Il faut donc résoudre

$$(K^\circ - 1)\alpha^2 + 2(1 + K^\circ)\alpha - K^\circ = 0.$$

On trouve  $\alpha = 0,78$  (l'autre racine, 1,22, est supérieure à 1).

5. La pression est donnée par

$$P = \frac{\alpha(2 - \alpha) P^\circ}{(1 - \alpha)^2 K^\circ}$$

et vaut  $P = 125 \text{ bar}$ .

## Partie 4 — Décomposition de HI

1. On a  $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T\Delta_r S_1^\circ(T)$ , soit

$$\Delta_r G_1^\circ(400 \text{ K}) = 18,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. On a  $\Delta_r G_1^\circ + RT \ln K_1^\circ = 0$ , d'où

$$K_1^\circ(400 \text{ K}) = 4,30 \times 10^{-3}.$$

3. En notant  $\xi$  l'avancement de la réaction, on a  $n(\text{HI}) = n_0 - 2\xi$ , et  $n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = \xi$ . Par définition, le taux d'avancement vaut

$$\tau = \frac{2\xi}{n_0}.$$

On en déduit

$$n(\text{HI}) = n_0(1 - \tau); \quad n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = \frac{n_0\tau}{2}.$$

4. La relation de Guldberg et Waage s'écrit

$$K_1^\circ = \frac{P_{\text{H}_2, \text{éq}} P_{\text{I}_2, \text{éq}}}{(P_{\text{HI}, \text{éq}})^2}.$$

5. La quantité totale de gaz vaut  $n_0$ ; on a donc  $P_{\text{HI}} = (1 - \tau)P$  et  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{\tau}{2}P$ , où  $P$  est la pression totale. On en déduit

$$K_1^\circ = \frac{\tau^2}{4(1 - \tau)^2}.$$

On a donc  $\tau = \frac{2\sqrt{K_1^\circ}}{1 + 2\sqrt{K_1^\circ}}$ , soit  $\tau = 0,116 = 11,6\%$ .