

**IA** Conduction thermique (loi de Fourier)  $\vec{j}_Q = -\lambda \cdot \text{grad}(T)$  avec  $\frac{\partial j_Q}{\partial x} + \rho_m c \frac{\partial T}{\partial t} = 0$ . Loi d'Ohm  $\vec{j}_e = -\sigma \cdot \text{grad}(V)$ , avec  $\frac{\partial j_e}{\partial x} + \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0$  pour la conduction électrique.

**IB1**  $\oiint \vec{j} \cdot d\vec{S} = -\frac{dN}{dt} = -\frac{d}{dt} \iiint_V n \cdot d\tau + \iiint_V \omega \cdot d\tau$  où  $\omega$  est le nombre de particules créées par unité de temps et de volume. On a ainsi  $\frac{\partial j}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = \omega$  pour le cas

unidimensionnel.

**IB2** La création de particules peut être due à une réaction chimique, à une réaction nucléaire...

**IC1** Dans le cas où il n'y a pas création de particules,  $\omega=0$  et avec la loi de Fick,

l'équation de conservation donne  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ .

**IC2** Cette équation caractérise un phénomène irréversible car elle fait intervenir une dérivée de  $t$  à l'ordre impair: le changement de  $(t) \rightarrow (-t)$  change l'équation donc la forme

des solutions. L'équation de d'Alembert de forme voisine  $\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = 0$

(qui traduirait la propagation d'une variation de concentration de façon réversible!) fait intervenir une dérivée par rapport au temps d'ordre pair.

**ID1**  $A=56$  et  $Z=26 \Rightarrow 26$  protons, 30 neutrons.

**ID2**  $Z=26 \Rightarrow [\text{Fe}] = [\text{Ar}](3d)^6(4s)^2$

**ID3**  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ar}](3d)^6$ .

**ID4** Les niveaux électroniques seront modifiés car la taille du noyau sera modifiée par l'augmentation du nombre de neutrons.

**ID5**  ${}_{26}^{59}\text{Fe} \rightarrow {}_{-1}^0e + {}_{27}^{59}\text{Co}$ . Il y a conservation du nombre de masse et du nombre de charge.

**ID5**  $\frac{dN}{N} = -\frac{dt}{\tau} \Rightarrow N(t) = N_o \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  avec  $\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$  ce qui donne

$t_{1\%} = \tau \cdot \ln\left(\frac{100}{99}\right) = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{100}{99}\right)$  soit AN  $t_{1\%} \approx 40$  min.

**IE** L'analyse dimensionnelle donne pour le rayon, qui a la dimension d'une longueur,  $r \propto \sqrt{Dt}$  puisque  $[D] = L^2 \cdot T^{-1}$ .

**IF1** On est en régime permanent. D'après IB, on obtient en intégrant l'équation en  $n(x)$   $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0 \Rightarrow n(x) = n_o + \frac{n_s - n_o}{\delta} \cdot x$ . Le nombre de particules traversant l'unité de

surface par unité de temps est donné par  $j$ , soit donc  $j = -D \cdot \frac{dn}{dx}$ , uniforme, et

$I_p = jS = \frac{DS}{\delta} \cdot (n_o - n_s)$  en notant  $n(0) = n_o$ .

**IF2** Au niveau de l'électrode se produit une réaction d'oxydo-réduction. Avec la réaction  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ , un ion migrant par unité de temps donne une charge  $e$  par unité de temps, soit un courant électrique  $I = I_p \cdot e$

AN:  $I_p = 4,5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  et  $I = 0,72 \text{ mA}$ .

**IG1**  $G=H-TS$  soit  $dG=VdP-SdT$ . A température constante,  $dG_T=VdP$ .

**IG2** Le potentiel chimique enthalpie molaire partielle, soit pour un gaz parfait

$d\mu = V \cdot dP = RT \cdot \frac{dP}{P} \Rightarrow \mu(T, P) = \mu^o(T, P^o) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^o}\right)$ . L'état de

référence est celui à  $P=P^o=1$  bar. Pour une solution aqueuse diluée,  $a_i = \frac{c_i}{c_o}$  avec

$c_o=1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

**IG3a** La diffusion se produit des zones de forte concentration vers celles de faible concentration, soit de gauche vers la droite (le sens apparaît dans le signe "-" apparaissant dans la loi de Fick).

**IG3b** La diffusion s'arrête lorsque les concentrations sont égales, c'est à dire en milieu isotherme lorsque les potentiels chimiques sont égaux. La force de diffusion étant due à la différence des potentiels chimiques, et ceux-ci étant homogènes à des énergies, on

peut définir une force de diffusion par  $F = \alpha \cdot \frac{\Delta\mu}{\delta}$  où  $\alpha$  est une constante

adimensionnelle.

**IHI** En régime permanent,  $0 = -6\pi \eta a \dot{x} + f_c$ . De plus,  $j = -D \cdot \frac{dn}{dx}$ ,  $\frac{dj}{dt} = 0 \Rightarrow j$

est uniforme et  $j = n\dot{x}$ , soit une force due au gradient de concentration

$f_c = -6\pi \eta a \frac{D}{n} \cdot \frac{dn}{dx}$ .

**II2** La force de diffusion dérive de l'énergie potentielle  $E_p$  vérifiant  $f_c = -\frac{dE_p}{dx}$  soit

donc  $E_p = 6\pi\eta aD \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)$  où  $n$  et  $n_0$  sont des concentrations. On doit donc vérifier

$6\pi\eta aD \cdot N_A = RT$ , pour une mole.

**II3** AN:  $a = \frac{RT}{6\pi\eta DN_A}$  soit  $a=4,4 \cdot 10^{-11}m$ .

**IIA**  $m\ddot{x} = zeE - 6\pi\eta a\dot{x} \Rightarrow \ddot{x} + \dot{x} \frac{6\pi\eta a}{m} = \frac{ze}{m}E$ . Avec  $\tau' = \frac{m}{6\pi\eta a}$ , il vient

$$\dot{x}(t) = \frac{zeE}{6\pi\eta a} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right)\right) = uE \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right)\right) \text{ soit } u = \frac{ze}{6\pi\eta a}.$$

**IIb** La tache grossit du fait de la diffusion tout en se déplaçant sous l'action du champ électrique. Le déplacement du centre de la tache permet de mesurer a:

$$\dot{x}_{\text{lim}} = \frac{zeE}{6\pi\eta a} = \frac{zeU}{6\pi\eta ad} \Rightarrow a = \frac{zeU}{6\pi\eta \dot{x}_{\text{lim}}d} \text{ AN: } a=1,5 \cdot 10^{-10}m. \text{ Le temps}$$

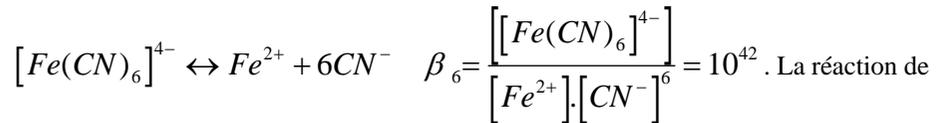
caractéristique du mouvement dans le champ est l'ordre de grandeur de celui que met

l'ion à atteindre sa vitesse limite, soit  $\tau' = \frac{m}{6\pi\eta a}$  AN:  $\tau' = 1,07 \cdot 10^{-11}s$ .

**IIc1**  $H-C \equiv N$  et  $|C^- \equiv N|$ .

**IIc2** L'ion cyanure est un nucléophile qui peut être utilisé pour la synthèse des nitriles R-C≡N. Ex: R-X+CN<sup>-</sup>→X<sup>-</sup>+RCN selon SN2.

**IIc3** La réaction suivante se produit



complexation peu être considérée comme totale; 1 goutte de Fe<sup>2+</sup> de concentration 10<sup>-4</sup>mol.l<sup>-1</sup> = 10<sup>-1</sup>mol.m<sup>-3</sup> donnera [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> = 10<sup>-1</sup>mol.m<sup>-3</sup>. La conservation de la

matière se traduit par [CN<sup>-</sup>] + 6[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> = 10 ⇒ [CN<sup>-</sup>] = 9,4mol.m<sup>-3</sup> et

avec la constante d'équilibre [Fe<sup>2+</sup>] = 1,45.10<sup>-31</sup>l.m<sup>-3</sup>. (K pour concentration en mol.l<sup>-1</sup>).

**IIc4** Le rayon hydrodynamique, proportionnel à l'inverse de la distance parcourue, est le même puisque la charge est elle aussi doublée.

**IIID1** Le fer ne se trouve que sous forme Fe<sup>2+</sup> ou de complexe [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Leur somme est donc toujours égale à 100% en pourcentage. Les courbes (3) et (4) traduisent la complexation progressive du fer par les ions CN<sup>-</sup> ne réagissant plus avec l'acide.

**IIID2** Le pH augmente car CN<sup>-</sup> est une base faible. Les ions cyanures sont tout d'abord consommés par l'acide, puis par les ions Fe<sup>2+</sup>. Leur concentration varie peu au cours de la complexation, les ions ajoutés réagissant totalement avec les ions de fer II présents. On note à l'équivalence N<sub>2</sub> = 1,5.10<sup>-2</sup>mol.

Le pKa est donné par le pH à la demi-équivalence, soit environ 1,2.

Il faut verser environ 36-15=21ml de solution contenant les ions CN<sup>-</sup> pour former tout le

complexe: on a donc N1 =  $\frac{2,1 \cdot 10^{-2}}{6} = 3,5 \cdot 10^{-3}mol$ .

**IIID3** L'acide sulfurique ne peut pas être utilisé comme électrolyte support car



**IIIE1** Le principe fondamental de la dynamique donne en régime permanent sinusoïdal

$$jm\omega \dot{x}_o = zeE - 6\pi\eta a\dot{x}_o \Rightarrow \dot{x}_o = \frac{zeE}{6\pi\eta a + jm\omega}, \varphi = -Arc \tan\left(\frac{m\omega}{6\pi\eta a}\right) \text{ en}$$

prenant  $\dot{x} = \dot{x}_o \cdot \exp(j\omega t + \varphi)$  pour le champ électrique proposé.

$$\text{IIIE2} \text{ Pour l'amplitude, } x_o = \frac{zeE_o}{\sqrt{(6\pi\eta a\omega)^2 + (m\omega^2)^2}}, \varphi' = -Arc \tan\left(\frac{m\omega}{6\pi\eta a}\right).$$

**IIIE3** AN:  $\tau = \frac{m}{6\pi\eta a} \rightarrow \tau = 1,6 \cdot 10^{-13}s$ . Ce temps caractéristique est très faible

devant celui de variation du champ. On peut à tout instant considérer l'ion en régime permanent (approximation des régimes quasi-permanents).

Amplitude inférieure à 0,1mm: D'après l'expression de  $x_o$ , on a à résoudre

$$x_o = \frac{zeE_o}{\sqrt{(6\pi\eta a\omega)^2 + (m\omega^2)^2}} = 10^{-4} \text{ soit } \omega = \dots$$

**IIIF1** On vient de démontrer que, sous réserve que le champ électrique ne soit pas de pulsation trop élevée,  $\vec{v}_i = \pm u_i \vec{E}_i$ . Avec

$$\vec{v}_i = \pm u_i \vec{E}_i; \vec{j} = \sum_i n_i q_i \vec{v}_i = \sum_i n_i |z_i| e u_i \vec{E} \Rightarrow \sigma = \sum_i |z_i| c_i \Lambda_i \text{ avec } c_i \text{ en mol/m}^3.$$

$$\Lambda_i = \frac{n_i e u_i}{c_i} = \frac{N_A |z_i| e^2}{6\pi\eta a_i}, \text{ avec } c_i = \frac{n_i}{N_A} \text{ et } u_i = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta a_i}.$$

**IIIF2** Le dosage remplace comme espèce participant à la conduction H<sup>+</sup> par l'acide conjugué de la base versée: le tracé de la conductivité de la solution en fonction du volume versé ne sera utilisable que si les conductivités molaires équivalentes limites de ces deux espèces sont très différentes. Si la dilution peut être négligée, la courbe

obtenue est proche d'un ensemble de deux demi-droites, dont l'intersection donne par extrapolation le volume équivalent.

**III3** Il faut que les conductivités molaires équivalentes limites soient très différentes. On peut suivre de même une réaction de précipitation, etc.

**III4** L'utilisation du courant alternatif permet d'éviter la polarisation des électrodes, c'est à dire l'inhomogénéité locale de concentration différente au voisinage des deux électrodes.

**IIIA1** Il s'agit d'un amplificateur non inverseur constitué de l'AO, de  $R_1$  et  $R_2$  en chaîne directe et du filtre passe-bande constitué des groupements RC en chaîne de retour.

amplification de chaîne directe  $A = 1 + \frac{R_2}{R_1}$ , de retour  $B = \frac{1}{3 + j\left(RC\omega - \frac{1}{RC\omega}\right)}$ .

**IIIA2** Le montage oscille si  $AB=1$ , c'est à dire si  $R_2=2R_1$ .

**IIIA3** La condition de fréquence donne  $RC\omega = 1$  soit, avec  $R=10K\Omega$ ,  $C=16nF$ , ou bien en valeurs normalisées  $R=33K\Omega$  et  $4,7nF$ .

**IIIB** La résolution donne  $u_o=Ri$  et donc  $k=R$ .

**IIIC** Le multiplieur reçoit deux signaux de même fréquence. En sortie, on a une composante de fréquence nulle et une de fréquence double de celle injectée. La fréquence de coupure doit être très faible devant la fréquence des signaux d'entrée (mis à part le temps de réponse, plus elle sera faible et plus sera diminuée la composante variable: amélioration...): on récupère alors la valeur moyenne du signal de sortie du multiplieur.

En se plaçant dans le cas de fréquences faibles (voir plus haut), la cellule a un comportement purement résistif et en notant  $R_s$  sa résistance on obtient

$$V_o = \left\langle \frac{u(t).u_o(t)}{E_o} \right\rangle = \left\langle \frac{R_s.ku_o(t).u_o(t)}{E_o} \right\rangle = \frac{U_o^2.R_s.k}{E_o}$$

cellule est  $R_s = \frac{V_o.E_o}{kU_o^2}$ .

**IIID** Soit en présence d'une perturbation  $u(t) = U_p.\cos(2\pi f't) + R_s.ku_o(t)$ .

Après multiplication et filtrage passe-bas, ne subsiste que la composante de fréquence  $f$  si le passe-bas a une fréquence de coupure suffisamment basse. On ne peut être gêné que par une perturbation de même fréquence que le signal.

Il s'agit de la méthode de détection synchrone.

**IVA1** La conduction dans la zone homogène est due au champ électrique.

**IVA2**  $R = \frac{d}{\sigma S}$  ce qui donne  $R = 3,3.10^{-7}\Omega$ . Valeur très faible...

**IVA3** Cette résistance est à négliger devant celle des couches limites autour des électrodes. Il faut utiliser des concentrations suffisantes.

**IVB1** Les ions de fer sont les seuls à participer à la réaction rédox qui se produit.

**IVB2** Avec un courant  $I>0$ , l'oxydant  $Fe^{3+}$  est réduit sur l'électrode en  $Fe^{2+}$ . Il y a localement un excès de  $Fe^{2+}$  et un défaut de  $Fe^{3+}$ . Ces particules diffusent dans ce domaine. Le courant électrique, somme de celui dû à  $Fe^{2+}$  et celui dû à  $Fe^{3+}$  est, puisque la diffusion se fait en sens inverse du gradient des concentrations:  $I = I_{ox} - I_{red}$ .

D'après **IF**, on a  $I = e \frac{NDS}{\delta} . ([Ox_s] - [Ox_o])$ . L'autre expression s'obtient de même

en considérant l'autre électrode.

**IVB3** Ces valeurs correspondent au courant sur les paliers de diffusion, obtenus quand les concentrations au voisinage des électrodes tendent vers zéro. On a  $k = \frac{NeDS}{\delta}$ .

AN:  $k=4,82.10^{-3} A.mol.m^{-3}$  et donc  $k \approx 5A.mol.l^{-1}$ .

**IVC1** Les relations de Nernst donnent

$$U = E_1 - E_2 = 0,059 . \log \left( \frac{[Fe^{3+}]_o . [Fe^{2+}]_s}{[Fe^{3+}]_s . [Fe^{2+}]_o} \right) = 0,059 . \log \left( \frac{(I_{ox} - I) . I_{red}}{I_{ox} . (I_{red} - I)} \right)$$

**IVC2**  $I_{ox}=25mA$   $I_{red}=5mA$