

## Partie I - Déplacement d'un ion en solution sous l'action d'un champ électrique statique

**I.A.1.** Dans le référentiel d'étude supposé galiléen, l'ion de charge  $q_k$  et de masse  $m_k$  est soumis aux forces suivantes :

- la force de Lorentz  $q_k \vec{E}$  ;
- la force de freinage dite de Stokes  $-6\pi\eta r_{Hk} \vec{v}_k$  ;
- le poids dont la norme est très faible par rapport à la force de Lorentz et que l'on négligera.

L'application de la relation fondamentale de la dynamique mène à l'équation différentielle  $\frac{d\vec{v}_k}{dt} + \frac{1}{\tau_k} \vec{v}_k = \frac{q_k}{m_k} \vec{E}$  avec  $\tau_k = \frac{m_k}{6\pi\eta r_{Hk}}$  qui se résout en :

$$\vec{v}_k(t) = \frac{q_k}{6\pi\eta r_{Hk}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \right) \vec{E} \quad \text{avec} \quad \tau_k \triangleq \frac{m_k}{6\pi\eta r_{Hk}}$$

**I.A.2.** D'après la question précédente,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \vec{v}_k(t) = \frac{q_k}{6\pi\eta r_{Hk}} \vec{E}$  donc  $u_k = \frac{|q_k|}{6\pi\eta r_{Hk}} = \frac{\tau_k |q_k|}{m_k}$

**I.A.3.** Numériquement :  $\tau_{Na} = \frac{u_{Na} m_{Na}}{|q_{Na}|} = \frac{u_{Na} M_{Na}}{q_{NA}} = 1,24 \times 10^{-14} \text{ s}$

La principale erreur dans cette question consiste à omettre de convertir les  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**I.A.4.** L'ordre de grandeur de la distance attendue est le produit de la mobilité et du temps caractéristique : numériquement de l'ordre de  $10^{-21} \text{ m}$ ...la taille caractéristique d'une molécule étant de  $10^{-10} \text{ m}$ , on peut considérer que la vitesse limite dans un champ électrique de  $1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  est instantanément atteinte.

**I.B.1.** Li :  $1s^2 2s^1$  donc  $\boxed{\text{Li}^+ : 1s^2}$

Na :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  donc  $\boxed{\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6}$

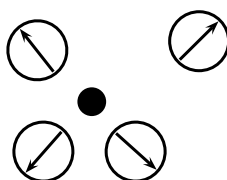
K :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$  donc  $\boxed{\text{K}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}$

Ces éléments appartiennent à la famille des alcalins (première période de la classification périodique). En descendant le long de cette colonne, les rayons ioniques augmentent.

**I.B.2.** De la remarque de la question précédente, on trouve immédiatement :  $\text{Li}^+ : 59 \text{ pm}$ ,  $\text{Na}^+ : 102 \text{ pm}$ ,  $\text{K}^+ : 138 \text{ pm}$ ,  $\text{Rb}^+ : 149 \text{ pm}$ ,  $\text{Cs}^+ : 167 \text{ pm}$ .

**I.B.3.**  $u_k$ , proportionnel à  $\tau_k$ , est donc inversement proportionnel à  $r_{Hk}$  (d'après **I.A.1**). Donc si  $r_{Hk}$  et  $r_{Ik}$  étaient proportionnels,  $u_k$  serait inversement proportionnel à  $r_{Ik}$ . Or quand  $r_{Ik}$  augmente,  $u_k$  augmente aussi d'après le tableau, d'où l'impossibilité.

**I.B.4.a.** L'énergie potentielle d'un dipôle électrostatique placé dans un champ électrique extérieur est  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{ext}$  ce qui permet de se souvenir que le dipôle a tendance à s'aligner parallèlement et dans le même sens que  $\vec{E}_{ext}$  afin de minimiser son énergie potentielle. On obtient le schéma ci-dessous :



**I.B.4.b.** La charge des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{K}^+$  étant identique, comme le rayon ionique de l'ion  $\text{K}^+$  est plus grand que celui de  $\text{Li}^+$ , le champ électrique (dont la valeur est  $\frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^2}$  ce que l'on démontre aisément avec le théorème de Gauss) à la surface de  $\text{K}^+$  est plus faible qu'à celle de  $\text{Li}^+$ .

**I.B.4.c.** Le champ électrique à la surface de  $\text{Li}^+$  étant supérieur à celui à la surface de  $\text{K}^+$ , il est solvaté par davantage de molécules d'eau : son rayon hydrodynamique peut donc être plus élevé que celui de  $\text{K}^+$ , et donc sa mobilité plus faible, conformément aux résultats du tableau. **Ainsi, lorsque le rayon ionique décroît, le rayon hydrodynamique croît.**

**I.C.** On utilise la relation  $\vec{j} = \sum n_k q_k \vec{v}_k$  où  $\vec{j}$  désigne le vecteur densité volumique de courant et  $n_k$  la densité volumique de porteurs de charges de type  $k$ . Compte tenu des notations de l'énoncé,  $\vec{j} = \sum \underbrace{n_k}_{=c_k \mathcal{N}_a} \underbrace{q_k}_{=z_k q} \underbrace{\vec{v}_k}_{=\text{signe}(z_k) u_k^0 \vec{E}}$  que l'on peut

écrire  $\boxed{\vec{j} = \gamma \vec{E}}$  avec  $\boxed{\gamma = \sum |z_k| c_k \lambda_k^0}$  où  $\boxed{\lambda_k^0 \triangleq \underbrace{q \mathcal{N}_a u_k^0}_{\triangleq \mathcal{F}}}$

## Partie II - Résistance d'une cellule de mesure

**II.A.** D'après l'expression de  $\gamma$  obtenue à la question **I.C.**, on trouve

$$\boxed{\gamma = c_0 (\lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)) = 15,0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}$$

Vous prendrez garde que pour réaliser l'application numérique, il faut adopter les unités idoines :  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \times 10^1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

**II.B.** Il s'agit de l'équation de Poisson  $\Delta V(M) = -\frac{\rho(M)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$ , qui compte-tenu de la neutralité locale de la solution, devient l'équation de Laplace :

$$\boxed{\Delta V(M) = 0}$$

**II.C.** Compte tenu de la loi locale d'Ohm ( $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ ), les lignes de courant électrique sont confondues avec les lignes de champ électrostatique.

**II.D.1.** Comme  $V$  ne dépend que de  $x$ , l'équation de Laplace se simplifie en  $\frac{d^2 V}{dx^2} = 0$  qui, compte tenu des conditions initiales, se résout ainsi :

$$\boxed{V(x) = \frac{U_0}{a} x}$$

Ensuite,  $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$  donne  $\boxed{\vec{E} = -\frac{U_0}{a} \vec{e}_x}$  : le champ électrostatique est uniforme entre les deux électrodes planes parallèles.

**II.D.2.** En régime stationnaire, le vecteur densité volumique de courant est à flux conservatif. On peut calculer l'intensité  $I$  du courant à travers n'importe quelle section :  $I = \iint_{M \in S} \vec{j}(M) \cdot dS(-\vec{u}_x)$  (le signe - dans  $-\vec{u}_x$  provient de l'orientation du courant).

$$\boxed{I = \gamma \frac{U_0}{a} S}$$

**II.D.3.** On définit la résistance de la cellule par  $R_{\text{cell}} \triangleq \frac{U_0}{I}$  et de la question précédente, il vient  $\boxed{R_{\text{cell}} = \frac{a}{\gamma S}}$  (cf. cours).

**II.D.4.** On trouve  $\boxed{R_{\text{cell}} = 6,7 \times 10^2 \Omega}$

## Partie III - Réponse d'une cellule à un échelon de tension : modèle de Helmholtz

**III.A.** Sous l'effet du champ électrique créé par les électrodes, les cations se dirigent vers l'électrode de potentiel  $-\frac{U_0}{2}$  (et de charge surfacique  $-\sigma$ ), les anions vers l'électrode de potentiel  $\frac{U_0}{2}$  (et de charge surfacique  $\sigma$ ) : ils s'accumulent comme l'indique l'énoncé, sur les PHE correspondants.

La relation  $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -\frac{dV}{dx} \vec{e}_x$  permet d'obtenir le champ électrique dont la composante selon  $\vec{e}_x$  est l'opposé de la pente de la courbe  $x \rightarrow V(x)$ . On remarque que :

- la fonction  $x \rightarrow V(x)$  est affine par morceaux (conformément à  $\frac{d^2 V}{dx^2} = 0$ ). Il s'en suit que  $x \rightarrow E(x)$  est constante par morceaux dans chacun des trois domaines  $[-\frac{a}{2}; -\frac{a}{2} + e]$ ,  $[-\frac{a}{2} + e; \frac{a}{2} - e]$  et  $[\frac{a}{2} - e; \frac{a}{2}]$  ;

- la fonction  $x \rightarrow V(x)$  est impaire ce qui était attendu car le plan  $x = 0$  constitue un plan d'antisymétrie des sources, il s'en suit que la fonction  $x \rightarrow E(x)$  sera paire ;
- le champ est moins intense dans le domaine central  $[-\frac{a}{2} + e; \frac{a}{2} - e]$  que dans les autres domaines : les PHE produisent un effet d'écrantage des charges portées par les électrodes dans le domaine qu'ils délimitent ;

Mes honorables élèves me pardonneront ... mais j'ai passé l'âge de représenter des lignes de champ parallèles à l'axe  $x$  et orientées selon  $-\vec{e}_x$ .

**III.B.** cf. cours : considérons une surface sur laquelle sont réparties des charges avec la densité  $\sigma(M, t)$ . Soit  $M$  un point de cette surface. On note  $M_1$  (respectivement  $M_2$ ) un point **infinitement proche de  $M$**  mais situé dans le milieu ① (respectivement ②). Le vecteur  $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$  désigne le vecteur unitaire orthogonal à la surface en  $M$  et allant de ① vers ② :

- la composante tangentielle du champ électrique est toujours continue (relation (1)).
- en présence de charges surfaciques, la composante normale du champ électrique est discontinue (relation (2)).

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_{2,t}(M, t) &= \vec{E}_{1,t}(M, t) & (1) \\ \vec{E}_{2,n}(M, t) - \vec{E}_{1,n}(M, t) &= \frac{\sigma(M, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{n}_{1 \rightarrow 2} & (2) \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow \boxed{\vec{E}_2(M, t) - \vec{E}_1(M, t) = \frac{\sigma(M, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{n}_{1 \rightarrow 2}}$$

**III.C.** On a déjà signalé dans la question **III.A.** que le champ électrique était constant dans chacun des trois domaines.

- Dans le domaine  $]-\frac{a}{2}; -\frac{a}{2} + e[$ , on exploite la relation de passage au voisinage de l'électrode métallique  $\vec{E}(\frac{-a}{2}^+) -$

$$\underbrace{\vec{E}(\frac{-a}{2}^-)}_{=\vec{0}} = \frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x \text{ donc } \boxed{\vec{E}(x \in ]-\frac{a}{2}; -\frac{a}{2} + e[) = \frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x}$$

- Dans le domaine  $]-\frac{a}{2} + e; \frac{a}{2} - e[$ , on exploite la relation de passage au voisinage du PHE situé en  $x = -\frac{a}{2} + e$

$$\underbrace{\vec{E}(-\frac{a}{2} + e^+) - \vec{E}(-\frac{a}{2} + e^-)}_{=\frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x} = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x \text{ donc } \boxed{\vec{E}(x \in ]-\frac{a}{2} + e; \frac{a}{2} - e[) = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x}$$

- Dans le domaine  $]\frac{a}{2} - e; \frac{a}{2}[$ , on peut soit utiliser la relation de passage au voisinage du PHE situé en  $x = \frac{a}{2} - e$ , soit

$$\text{utiliser la parité de la fonction } x \rightarrow E(x) \text{ et conclure que } \boxed{\vec{E}(x \in ]\frac{a}{2} - e; \frac{a}{2}[) = \frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{e}_x}$$

**III.D.** On fait circuler le champ électrostatique entre les plans d'abscisse  $x = -\frac{a}{2}$  et  $x = 0$  :

$$\frac{U_0}{2} = \int_{-a/2}^0 dV = \int_{-a/2}^0 -\vec{E}(x) \cdot d\vec{M} = \int_{-a/2}^0 -E(x) \cdot dx = \int_{-a/2}^{-a/2+e} \underbrace{-E(x)}_{=\frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \cdot dx + \int_{-a/2+e}^0 \underbrace{-E(x)}_{=\frac{\sigma_1 - \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \cdot dx$$

$$\text{Finalement } \frac{U_0}{2} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} e + \frac{\sigma_1 - \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left( \frac{a}{2} - e \right) \text{ soit } \boxed{\frac{U_0}{2} = \frac{\sigma a}{2\epsilon_0 \epsilon_r} - \frac{\sigma_1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left( \frac{a}{2} - e \right)}$$

**III.E.** Faisons un bilan de charge sur une surface  $S$  du PHE situé en  $x = -\frac{a}{2} + e$  :  $\frac{dQ}{dt} = -\vec{j}(x = -\frac{a}{2} + e^+) S \cdot \vec{e}_x$

soit  $\frac{d\sigma_1 S}{dt} = -\gamma E(x = -\frac{a}{2} + e^+) S$ . En divisant par  $S$  et en remplaçant  $E(x = -\frac{a}{2} + e^+)$  par sa valeur (cf. question

**III.C.**), on obtient  $\frac{d\sigma_1}{dt} = -\gamma \frac{\sigma_1 - \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ . Enfin, on exploite la question **III.D.**, pour conclure :

$$\boxed{\frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{\sigma_1}{\tau} = \frac{\gamma U_0}{a}} \text{ avec } \boxed{\tau = \frac{a\epsilon_0 \epsilon_r}{2e\gamma}}$$

**III.F.** L'énoncé impose le modèle suivant : la cellule conductimétrique serait l'association série d'un résistor de résistance  $R_{cell}$  et de deux condensateurs de capacité  $C_{dc}$ . On sait que l'ensemble est équivalent à l'association série d'un résistor de résistance  $R_{cell}$  et d'un condensateur de capacité  $C_{dc}/2$  : la constante de temps  $\tau$  sera donc  $\tau = \frac{R_{cell} C_{dc}}{2}$ . Compte tenu de l'expression de  $R_{cell}$  obtenue à la question **II.D.3.** et de celle de  $\tau$  obtenue à la question **III.E.**, on obtient :

$$\boxed{C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e}}$$

On retrouve l'expression de la capacité du condensateur plan (en l'absence d'effets de bord) dont les armatures de surface  $S$  sont distantes de  $e$ .

**III.F.** L'application numérique mène à  $C = 73 \mu\text{F}$  ce qui est une forte valeur (on travaille au laboratoire avec des capacités comprises entre le nF et le  $\mu\text{F}$ ).

## Partie IV - Accumulation des charges au voisinage d'une électrode

**IV.A.1.**  $\rho = qc_+ - qc_-$  soit  $\rho = -2qc_0sh\left(\frac{qV}{k_BT}\right)$

**IV.A.2.** L'équation de Poisson s'écrit alors  $\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{2qc_0}{\varepsilon_0\varepsilon_r}sh\left(\frac{qV}{k_BT}\right)$

**IV.A.3.** L'énoncé n'est pas très clair concernant la géométrie du problème : on supposera que l'électrolyte s'étend entre  $-\infty$  et  $\frac{a}{2}$ . On multiplie les deux membres de l'équation précédente par  $\frac{dV}{dx}$  pour obtenir  $\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{2c_0k_BT}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{d}{dx} \left( ch\left(\frac{qV}{k_BT}\right) \right)$   
On intègre alors cette dernière équation entre  $-\infty$  et  $x$  :

$$\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{dV}{dx} \right)^2(x) - \left( \frac{dV}{dx} \right)^2(-\infty) \right] = \frac{2c_0k_BT}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[ ch\left(\frac{qV}{k_BT}\right) - ch\left(\frac{qV(-\infty)}{k_BT}\right) \right]$$

• L'énoncé imposait  $\lim_{x \rightarrow -\infty} V(x) = 0$  mais le résultat de la question **IV.A.1.** permet de démontrer cette «hypothèse». La neutralité totale du système {électrode de surface  $S$  - électrolyte en regard} impose que  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \rho(x) = 0$  car si tel n'était pas le cas, la charge de l'électrolyte contenu dans le cylindre de section  $S$  divergerait et donc la charge portée par le conducteur aussi. Il s'en suit que nécessairement  $\lim_{x \rightarrow -\infty} V(x) = 0$ .

• Le champ électrique  $E(x)$  croît de  $-\infty$  à 0 compte-tenu du résultat précédent. L'énergie électrostatique  $U_e$  contenu dans un cylindre de section  $S$  :  $U_e = S \int_{-\infty}^{a/2} \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{2} E^2(x) dx$  divergera si  $\lim_{x \rightarrow -\infty} E(x) \neq 0$  donc nécessairement  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{dV}{dx}(x) = 0$

On obtient bien :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dV}{dx} \right)^2(x) = \frac{2c_0k_BT}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[ ch\left(\frac{qV}{k_BT}\right) - 1 \right]$$

**IV.A.4.** On applique le résultat précédent en  $x = \frac{a}{2}$  :

$$\left\| \vec{E}\left(\frac{a}{2}\right) \right\| = \left( \frac{dV}{dx}\left(\frac{a}{2}\right) \right) = 2 \sqrt{\frac{c_0k_BT}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[ ch\left(\frac{qU_0}{k_BT}\right) - 1 \right]}$$

**Application numérique :**  $\left\| \vec{E}\left(\frac{a}{2}\right) \right\| = 2 \sqrt{\frac{\overbrace{c_0}^{=1,38 \times 10^{-23}}}{\underbrace{\varepsilon_0\varepsilon_r}_{=8,85 \times 10^{-12} \times 83}} \overbrace{k_B}^{=1,38 \times 10^{-23}} \overbrace{T}^{=300} \left[ ch\left(\frac{qU_0}{k_BT}\right) - 1 \right]} = 1,0 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$

Le champ électrique exercé par le proton sur l'électron dans l'atome d'hydrogène est :

$$E = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{1,6 \times 10^{-19}}{4\pi \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0,53^2 \times 10^{-20}} = 5,1 \times 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

Le champ électrique au voisinage des électrodes est donc intense mais de deux ordres de grandeur inférieur à celui exercé par le proton sur l'électron dans un atome d'hydrogène. S'il ne permet pas la séparation de l'électron et du proton d'un atome d'hydrogène se trouvant à proximité de l'électrode, on comprend cependant que les molécules d'eau puissent s'orienter, leur moment dipolaire étant perpendiculaire à la surface de l'électrode comme envisagé dans le modèle d'Helmholtz.

#### IV.A.5. Il faut calculer l'intégrale

$$q_{sol} = S \int_{-\infty}^{a/2} \rho(x) dx \quad \underbrace{\quad}_{\text{cf. équation de Poisson}} \quad S\varepsilon_0\varepsilon_r \int_{-\infty}^{a/2} \frac{d^2V}{dx^2} dx = S\varepsilon_0\varepsilon_r \left[ \frac{dV}{dx} \right]_{-\infty}^{a/2} = S\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{dV}{dx} \left( \frac{a}{2} \right)$$

L'expression de  $V'(x)$  se déduit de la réponse à la question **IV.A.3.** :  $V'(x) = \pm 2\sqrt{\frac{c_0 k_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[ \text{ch} \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right]}$ . L'indétermination sur le signe se lève ainsi : la réponse à la question **IV.A.2.** a montré que  $V''(x) > 0$  donc  $x \rightarrow V'(x)$  est croissante mais comme  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{dV}{dx}(x) = 0$ , il vient  $V'(x) > 0$  de sorte que  $V'(x) = 2\sqrt{\frac{c_0 k_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[ \text{ch} \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right]}$ . Le reste des calculs se fait sans mystère...à ceci près qu'il faut savoir que  $\text{ch}(X) - 1 = 2\text{sh}^2(X/2)$ . On obtient :

$$q_{sol} = -2S\sqrt{2k_B T c_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \text{sh} \left( \frac{qU_0}{4k_B T} \right)$$

**IV.A.6.** La relation de passage évoquée à la question **III.B.** s'écrit  $\vec{E}(x = \frac{a^-}{2}) - \underbrace{\vec{E}(x = \frac{a^+}{2})}_{=\vec{0}} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \vec{e}_x$  c'est-à-dire

$\frac{dV}{dx} \left( \frac{a}{2} \right) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$ . On calcule alors  $q_{elec} = \sigma S$  pour obtenir :

$$q_{elec} = 2S\sqrt{2k_B T c_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \text{sh} \left( \frac{qU_0}{4k_B T} \right)$$

Par bonheur  $q_{sol} + q_{elec} = 0$  : la neutralité de l'ensemble {électrode de surface  $S$  - électrolyte en regard} est assurée. Il aurait, bien-entendu, été plus simple de réaliser le calcul de la question **IV.A.6.** et affirmer la relation traduisant la neutralité pour répondre à la question **IV.A.5.** mais cela ne semble pas l'esprit de l'énoncé.

**IV.A.7.** On utilise directement le résultat de la question précédente :

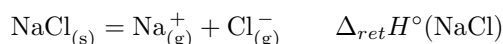
$$C_{dyn} \triangleq \frac{dq_{elec}}{dU_0} = qS\sqrt{\frac{c_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{2k_B T}} \text{ch} \left( \frac{qU_0}{4k_B T} \right)$$

**IV.B.1.** On réalise la régression linéaire  $1/C_{dyn}$  en fonction de  $1/\sqrt{c_0}$ . On obtient le carré du coefficient de corrélation proche de 1 :  $R^2 = 1$ . Ainsi, les résultats expérimentaux s'accordent donc avec une relation du type  $\frac{1}{C_{dc}} = A + \frac{B}{\sqrt{c_0}}$  où  $A = 3,5 \text{ m}^2 \cdot \text{F}^{-1}$  et  $B = 0,412 \text{ mol}^{0,5} \cdot \text{L}^{-0,5} \cdot \text{F}^{-1} \cdot \text{m}^2$ .

**IV.B.2.** La partie **III** a révélé que l'ensemble {PHE - électrode} se comportait comme un condensateur de capacité  $C_{dc}$ . Dans cette partie **IV**, on a montré que l'électrode en présence de la solution électrolytique se comporte comme un condensateur de capacité dynamique  $C_{dyn}$  : la superposition des deux modèles -si elle est légitime<sup>1</sup>- fait donc apparaître la mise en série de deux condensateurs dont les inverses des capacités seraient  $A$  et  $\frac{B}{\sqrt{c_0}}$ .

### Partie V - Application de la conductimétrie en chimie

**V.A.** On considère les équations de réaction suivantes :



Leur somme mène à l'équation de la dissolution. La loi de Hess mène donc à :

$$\Delta_{diss}H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_{ret}H^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{hyd}H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_{hyd}H^\circ(\text{Cl}^-)$$

1. Cela ne me paraît pas évident de prime abord.

$$\Delta_{diss}H^\circ(\text{NaCl}, 298 \text{ K}) = -7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient une valeur faible pour l'enthalpie de dissociation de ce sel, mais légèrement négative : cette réaction est **faiblement exothermique**.<sup>2</sup>

**V.B.1.a.** La loi de Hess s'écrit :  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ .

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 285,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction est donc endothermique.

**V.B.1.b.** De même,  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = S^\circ(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_{2(g)}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ .

$$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = 163,00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$  en accord avec une augmentation du désordre par création d'espèces gazeuses.

**V.B.1.c.** On utilise  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$  ce qui mène à  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 237,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q$  où l'on calcule  $Q \triangleq \frac{P(\text{H}_{2(g)}) \cdot P(\text{O}_{2(g)})^{1/2}}{a(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})} = 1$  de sorte que

$$A(298 \text{ K}) = -\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -237,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$A(298 \text{ K}) < 0$  : l'eau est donc une molécule **stable** à la température considérée.

**V.B.2.a.** L'électrode 1 de gauche est la **cathode** (pôle  $\oplus$ ) :  $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2e^- = 2\text{HO}_{(\text{aq})}^-$

L'électrode 2 de droite est l'**anode** (pôle  $\ominus$ ) :  $2\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2e^-$

D'où le bilan :  $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  et nécessairement  $E^\circ \triangleq E_1 - E_2$ .

**V.B.2.b.**  $E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = 1,23 \text{ V} \equiv E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  : en effet, l'électrode 2 de droite est l'électrode standard à hydrogène, de potentiel nul par convention, d'où  $E^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0$

**V.C.1.a.** La conductivité doit varier de manière significative au cours du dosage :

- au moins un des réactants doit être ionique ;
- produits et réactifs doivent avoir des conductivités molaires différentes.

**V.C.1.b.i.** • Pour  $0 < v < v_{e1} = 12,5 \text{ mL}$ , l'acide fort est dosé :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ . L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est remplacé par l'ion  $\text{Na}^+$ , beaucoup moins mobile, la conductivité décroît.

• Pour  $v_{e1} = 12,5 \text{ mL} < v < v_{e2} = 30 \text{ mL}$ , l'acide faible est dosé :  $\text{AcOH} + \text{HO}^- = \text{AcO}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Il y a apparition de  $\text{AcO}^-$  et  $\text{Na}^+$  en solution : la conductivité augmente.

• Pour  $v > v_{e2} = 30 \text{ mL}$  : on ajoute  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  en solution. Comme  $\text{HO}^-$  est plus mobile que  $\text{AcO}^-$ , la conductivité augmente plus vite que dans le domaine précédent.

**Les ruptures de pente correspondent aux équivalences.**

**V.C.1.b.ii.** La première équivalence, obtenue lors du dosage de l'acide fort, entraîne un faible saut de pH, mal défini sur la courbe de dosage pH-métrique. Au contraire, elle conduit à une inversion de la pente très nette sur la courbe de dosage conductimétrique. En revanche, le second saut de pH, très visible, entraîne une rupture moins évidente de la pente de courbe conductimétrique.

Afin de repérer les deux équivalences avec une bonne précision, l'idéal est, comme dans cet exemple, de coupler les deux techniques pour suivre le dosage. Toutefois, si l'on n'en a qu'une à disposition, **il faut privilégier la méthode conductimétrique** : c'est la seule qui permette d'observer les deux équivalences.

À pH=1,6, l'acide faible est très peu dissocié : on néglige les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  qu'il apporte dans la solution. Par

conséquent,  $c(\text{HCl}) = [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = 10^{-pH}$ . Application numérique :  $c(\text{HCl}) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. En réalité la dissolution de NaCl est légèrement endothermique : la dissolution du sel de cuisine est plus facile dans de l'eau chaude.

**V.C.1.b.iii.**  $C(\text{AcOH}) = C(\text{HO}^-) \frac{(v_{e2} - v_{e1})}{v_0} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  À la deuxième demi-équivalence ( $v \approx 21 \text{ mL}$ ), on mesure  $\text{pH} \approx 4$ , d'où  $\boxed{pK_a(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) \approx 4}$ .

**V.C.2.a.** L'ion  $\text{HO}^-$  est peu à peu remplacé par l'ion  $\text{AcO}^-$ , moins mobile, donc la conductivité diminue. Au bout d'un temps infini, en supposant la réaction totale, il reste en solution les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{AcO}^-$  à concentration  $c_i$ .

**V.C.2.b.** On note  $x$  l'avancement volumique de la réaction. Un tableau d'avancement permettrait d'établir :  $[\text{AcO}^-] = x$ ,  $[\text{HO}^-] = c_i - x$ .

À  $t = 0$ ,  $\gamma_0 = c_i \lambda_0(\text{Na}^+) + c_i \lambda_0(\text{HO}^-)$ ; à  $t \rightarrow \infty$  :  $\gamma_\infty = c_i \lambda_0(\text{Na}^+) + c_i \lambda_0(\text{AcO}^-)$  et à  $t$  quelconque  $\gamma = c_i \lambda_0(\text{Na}^+) + x \lambda_0(\text{AcO}^-) + (c_i - x) \lambda_0(\text{HO}^-)$  soit

$$\boxed{\gamma = \frac{x}{c_i} \gamma_\infty + \frac{c_i - x}{c_i} \gamma_0}$$

**V.C.2.c.** La loi de vitesse s'écrit  $\frac{dx}{dt} = k_c (c_i - x)^2$ . La résolution conduit à

$$\boxed{\frac{1}{c_i - x} - \frac{1}{c_i} = k_c t}$$

Or, d'après **V.C.2.b.**,  $x = \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_\infty - \gamma_0} c_i$ , ce qui conduit à  $\frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_\infty - \gamma} = k_c c_i t$ .

**Le graphe de  $\frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_\infty - \gamma}$  en fonction de  $t$  doit donc être une droite, dont le coefficient directeur est  $k_c c_i$ .**

**V.D.1.** Les seuls ions présents dans l'eau pure sont ceux produits de la réaction d'autoprotolyse :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  à 298 K. La conductivité de l'eau pure vaut donc  $\gamma = [\text{H}_3\text{O}^+] [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{HO}^-)]$ . L'application numérique mène à  $\boxed{\gamma = 5,5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$

**V.D.2.** Si on suppose que cette eau distillée ne contient que les ions issus de l'autoprotolyse, en même concentration  $c$ ,  $\gamma = c [\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{HO}^-)]$  qui conduit à  $c = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ce qui conduit à  $\boxed{\text{pH} = 11,1}$  valeur fautive à 298 K : il y a d'autres ions en solution dans l'eau distillée (notamment  $\text{HCO}_3^-$ , et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  ne sont pas en même concentration).

**V.D.3.a.** L'anode (pôle  $\ominus$ ) est l'électrode de Pt :  $\text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$   
La cathode (pôle  $\oplus$ ) est l'électrode de Ag :  $\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

**V.D.3.b.** Dans les questions suivantes, on note  $\alpha = 0,059 \text{ V}$  et  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} E_{\text{anode}} &= E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{C^\circ} = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + \alpha \log \frac{c_0}{C^\circ} \\ E_{\text{cathode}} &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s C^\circ}{c_0} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \alpha \log K_s + \alpha \log \frac{C^\circ}{c_0} \\ \boxed{E_1 &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \alpha \log K_s - E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - 2\alpha \log \frac{c_0}{C^\circ} = 0,576 \text{ V}} \end{aligned}$$

**V.D.3.c.** L'anode (pôle  $\ominus$ ) est l'électrode de Pt :  $\text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$   
La cathode (pôle  $\oplus$ ) est l'électrode de Ag :  $\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

**V.D.3.d.**

$$\begin{aligned} E_{\text{anode}} &= E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_e C^\circ}{c_0} = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + \alpha \log \frac{K_e C^\circ}{c_0} \\ E_{\text{cathode}} &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s C^\circ}{c_0} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \alpha \log K_s + \alpha \log \frac{C^\circ}{c_0} \\ \boxed{E_2 &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \alpha \log K_s - E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - \alpha \log K_e = 1,048 \text{ V}} \end{aligned}$$

**V.D.3.e.** V.D.3.e) En reliant les deux piles par leurs cathodes, on obtient une pile double de fem globale  $E = E_2 - E_1$  :  
 $E = E_2 - E_1 = 2\alpha \log \frac{c_0}{C^\circ} - \alpha \log K_e$  soit

$$\boxed{pK_e = \frac{E}{\alpha} - 2 \log \frac{c_0}{C^\circ} = 14}$$

C'est bien entendu la valeur attendue.