Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2007, filière PSI

Physique-chimie

Ce que traite le sujet

- Physique, partie I : célérité des ondes acoustiques et effet Doppler
- Physique, partie II : double effet Doppler, application au radar
- Physique, partie III : vitesse moyenne d'écoulement d'un fluide visqueux
- Chimie, parties I à III : pile fer-nickel, nickelage par déplacement et par électro-dépôt
- Chimie, parties IV et V : dépôt autocatalytique à l'hydrazine et protection contre le difluor

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie dont l'en-tête du concours (session, filière, épreuve, durée) est absent ; le contenu de l'énoncé correspond à celui de la même année et de la même épreuve.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/psi/2007/physique-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Les calculatrices sont autorisées.

*****

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

*****

L'épreuve comporte un problème de physique et un problème de chimie. Les candidats traiteront les deux problèmes dans l'ordre de leur choix et les rédigeront de façon séparée. Le sujet comporte 12 pages et un document réponse de 2 pages à joindre à la copie.

Durées approximatives : Physique : 2 heures

Chimie : 2 heures

PROBLEME DE PHYSIQUE

AUTOUR DE LA MESURE DE VITESSE

Les trois parties de ce problème sont indépendantes. Au sein d'une même partie, plusieurs questions sont largement indépendantes. Un formulaire se trouve en fin de problème.

PARTIE I : Célérité des ondes acoustiques et effet Doppler

Soit (R) = (O, x, y, z) le référentiel d'étude supposé galiléen, et (R') = (O', x', y, z) un autre référentiel, en translation uniforme à la vitesse $\vec{u}_0 = u_0\vec{e}_x$ par rapport au référentiel (R). A la date t = 0, le point O' coïncide avec le point O. On suppose de plus, que $u_0 << c_0$, où c_0 est la vitesse de propagation du son.

On remarquera qu'en l'absence d'onde sonore, l'air est au repos dans le référentiel (R) et en écoulement uniforme à la vitesse $-\vec{u}_0$ dans le référentiel (R').

Dans toute cette partie, l'air est assimilable à un gaz parfait non visqueux. Les transformations thermodynamiques sont supposées adiabatiques et réversibles. On note P_0 et ρ_0, la pression et la masse volumique de l'air au repos ($\rho_0 = 1{,}25$ kg.m^{-3} et $P_0 = 10^5$ Pa).

On note χ_S le coefficient de compressibilité isentropique de l'air (χ_S = 6,8 10^{-6} Pa^{-1}). L'effet de la pesanteur sera négligé.

On donne : le rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}4$ des capacités thermiques à pression et à volume constants, la constante des gaz parfaits R = 8,31 $JK^{-1}mol^{-1}$ et la masse molaire de l'air M = 29 g mol^{-1} .

A] Ondes sonores dans le référentiel (R) :

On se propose d'étudier la propagation unidirectionnelle des ondes sonores planes. Après une perturbation élémentaire, les caractéristiques de l'air sont alors décrites par les grandeurs suivantes, fonction de la position x et du temps t :

$v(x,t)$: la vitesse de l'air (dirigée suivant $\vec{e}_x$),

$P(x,t)$: $P_0 + p(x,t)$ la pression de l'air,

$\rho(x,t)$: $\rho_0 + \mu(x,t)$ la masse volumique de l'air.

A.1) Rappeler en quoi consiste l'approximation acoustique.

A.2.a) Ecrire l'équation vectorielle d'Euler (on notera E_1 l'équation correspondante).

A.2.b) Simplifier cette équation dans le cadre de l'approximation acoustique. On notera E_2 l'équation correspondante.

A.3.a) Ecrire l'équation locale de conservation de la masse ou équation de continuité (E_3).

A.3.b) Simplifier cette équation dans le cadre de l'approximation acoustique. On notera E_4 l'équation correspondante.

A.4.a) Rappeler l'expression de χ_S en fonction de V (le volume) et de P (la pression), puis en fonction de ρ (la masse volumique) et P, ou de leurs dérivées partielles, on notera E_5 l'expression correspondante.

A.4.b) Simplifier cette équation dans le cadre de l'approximation acoustique. On notera E_6 l'équation correspondante.

A.5.a) En déduire l'équation de propagation de l'onde acoustique vérifiée par la grandeur $p(x,t)$.

A.5.b) Quelle est l'expression et la valeur numérique de la célérité c_0 des ondes acoustiques dans l'air à la température T_0 = 298 K?

A.6) Pour modéliser une onde sonore plane progressive sinusoïdale (O.S.P.P.S.), se propageant suivant les x croissants, on adopte les notations suivantes pour lesquelles les fonctions complexes associées aux grandeurs sinusoïdales réelles sont soulignées :

$$\underline{p}(x,t) = p_0 e^{j(\omega t - kx)}$$

$$\underline{\vec{v}}(x,t) = \underline{v}(x,t)\vec{e}_x = v_0 e^{j(\omega t - kx)}\vec{e}_x$$

Etablir la relation de dispersion liant ω et k.

B] Ondes sonores dans le référentiel (R') et effet Doppler simple :

On décrit une onde sonore dans le référentiel (R') par les grandeurs suivantes, fonction de la position x' et du temps t :

$P'(x',t) = P_0 + p'(x',t)$ la pression de l'air,

$V'(x',t) = -u_0 + v'(x',t)$ la vitesse du fluide,

$\rho'(x',t) = \rho_0 + \mu'(x',t)$ la masse volumique de l'air.

On remarquera que dans cette étude, l'opérateur $[\vec{V}'.\vec{grad}]$ s'écrit : $[(v'-u_0)\partial/\partial x']$.

B.1) Préciser dans le cadre de l'approximation acoustique : quelles sont les grandeurs supposées comme infiniment petites du premier ordre ? On supposera par la suite, que leurs dérivées partielles sont aussi des infiniment petites du premier ordre.

B.2) On rappelle que l'équation (E'$_3$) traduisant l'évolution isentropique des particules de fluide s'écrit : $\frac{D\rho'}{Dt} = \rho' \chi_s \frac{DP'}{Dt}$. $\frac{D}{Dt}$ est la dérivée particulaire.
Etablir deux autres équations aux dérivées partielles, notées E'$_1$ et E'$_2$ couplant les trois grandeurs $P'(x',t)$, $V'(x',t)$ et $\rho'(x',t)$.

B.3.a) En effectuant une linéarisation (développement limité à l'ordre 1), écrire l'équation E'$_4$ entre les grandeurs $\frac{\partial v'}{\partial x'}$, $\frac{\partial v'}{\partial t}$ et $\frac{\partial p'}{\partial x'}$.

B.3.b) De même, déterminer la relation E'$_5$ entre les grandeurs $\frac{\partial v'}{\partial x'}$, $\frac{\partial \mu'}{\partial x'}$ et $\frac{\partial \mu'}{\partial t}$.

B.3.c) Enfin, déterminer la relation E'$_6$ entre les grandeurs $\frac{\partial \mu'}{\partial x'}$, $\frac{\partial \mu'}{\partial t}$, $\frac{\partial p'}{\partial x'}$, $\frac{\partial p'}{\partial t}$.

B.4) Pour modéliser l'O.S.P.P.S.dans le référentiel (R'), on adopte les notations suivantes pour lesquelles les fonctions complexes associées aux grandeurs sinusoïdales sont soulignées :

$$\underline{p}'(x',t) = p_0 e^{j(\omega' t - k' x')}$$

$$\underline{\vec{v}}'(x',t) = \underline{v}'(x',t)\vec{e}_x = v'_0\, e^{j(\omega' t - k' x')}\vec{e}_x$$

$$\underline{\mu}'(x',t) = \mu'_0\, e^{j(\omega' t - k' x')}$$

B.4.a) Comment se simplifient les équations E'$_4$, E'$_5$, E'$_6$ avec les notations complexes proposées ici ? On notera E'$_7$, E'$_8$ et E'$_9$ les équations correspondantes.

B.4.b) Par élimination, en déduire l'équation vérifiée par $p'(x',t)$, puis la relation de dispersion reliant ω', k', c_0 et u_0. Cette relation est-elle compatible avec celle obtenue à la question A.6) ?

B.4.c) En remarquant que k et k' sont positifs, en déduire que $k' = \frac{\omega'}{c_0 - u_0}$.

B.5.a) Justifier que le champ de pression est indépendant du référentiel galiléen dans lequel on travaille.

B.5.b) Quelle relation existe-t-il entre x, x', u_0 et t ?

B.5.c) En déduire une relation simple entre k et k', puis exprimer ω en fonction de ω', k' et u_0.

B.5.d) En notant f la fréquence de l'onde sonore dans le référentiel R, et f' la fréquence de l'onde sonore dans le référentiel R', déterminer la relation liant f, f', u_0 et c_0.

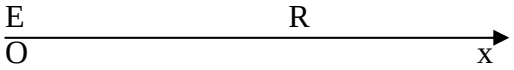
Fait expérimental :

B.6.a) Pourquoi un piéton, marchant en avant sur la voie de droite, perçoit-il un changement de tonalité de l'onde sonore émise par une automobile au moment où celle-ci le double ?

B.6.b) Soit f_e la fréquence de l'onde sonore émise par l'automobile dans le référentiel lié à celle-ci. Déterminer les deux fréquences f_{p2} et f_{p1} de l'onde sonore reçue par le piéton, respectivement après et avant son dépassement par l'automobile. On exprimera ces deux fréquences en fonction de f_e, c_0 et de la vitesse v de l'automobile par rapport au piéton.
La nouvelle tonalité est-elle plus grave ou plus aiguë après le dépassement qu'auparavant ?

PARTIE II : Double effet Doppler, application au radar

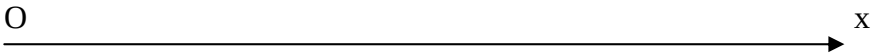
Rappel sur l'effet Doppler simple :



On considère un émetteur E, fixe à l'origine de l'axe Ox, qui délivre une onde ultrasonore plane progressive sinusoïdale, de fréquence f_E, se propageant à la célérité c_0, dans le sens des x positifs.
On rappelle qu'un récepteur R, situé en avant de E, qui se déplace le long de l'axe Ox, à la vitesse $v > 0$, perçoit une onde de fréquence $f_R = f_E(1 - \frac{v}{c_0})$.

A] Double effet Doppler :

On considère ici un émetteur E et un récepteur R, immobiles au même point O. On s'intéresse au changement de fréquence entre l'onde émise à la fréquence f_E et l'onde reçue à la fréquence f_R, après réflexion sur une cible C, située en avant de O et qui se déplace à la vitesse $v > 0$, sur cet axe, avec $v << c_0$.



E, R C

En remarquant que tout se passe comme si R était l'image de E, par la symétrie de centre le 'miroir cible' C, déterminer l'expression liant f_E, f_R, c_0 et v.

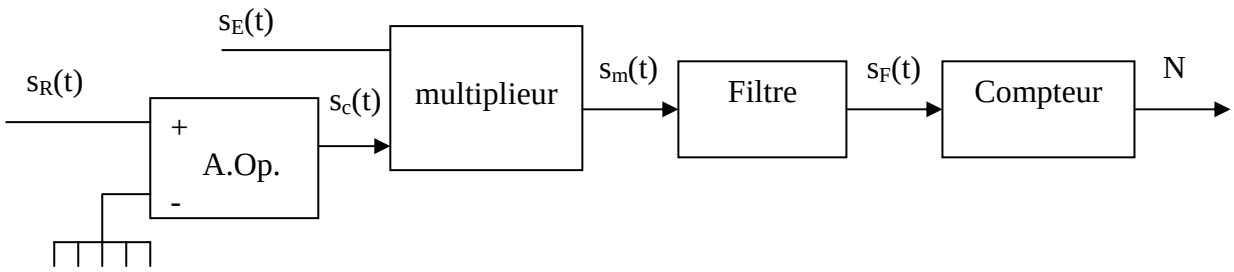
B] Principe du radar Doppler, traitement du signal :

On assimile l'onde issue de l'émetteur au signal électrique : $s_E(t) = E_0 \sin(\omega_E t - \phi)$ et l'onde perçue par le récepteur au signal électrique : $s_R(t) = R_0 \sin(\omega_R t)$.

Le signal $s_R(t)$ est d'abord mis en forme par un comparateur simple utilisant un amplificateur opérationnel parfait, de tension de saturation $\pm V_{sat}$.

Le signal $s_c(t)$, issu de ce comparateur et le signal $s_E(t)$ sont ensuite envoyés dans un multiplieur.

Le signal $s_m(t)$, issu du multiplieur est ensuite filtré puis envoyé dans un compteur.



On rappelle qu'un multiplieur attaqué par deux signaux $s_1(t)$ et $s_2(t)$ délivre un signal $s_m(t) = k*s_1(t)*s_2(t)$ où k est une constante multiplicative égale à 0.1 V^{-1}.
Le fonctionnement simplifié d'un compteur est le suivant : une initialisation permet de le mettre à zéro. Le compteur est ensuite incrémenté de 1 à chaque fois que le signal $s_F(t)$ passe au-dessus d'une tension critique positive V_c choisie au préalable. La durée de comptage choisie est de T_0 secondes, avec $T_0 >> 1/f_E$.

B.1.a) Quelle est l'utilité du comparateur ?

B.1.b) Sur un même graphe, dessiner l'allure du signal $s_R(t)$ et du signal sortant du comparateur $s_c(t)$.

B.2) Effectuer une décomposition en fréquence du signal $s_m(t)$ (Série de Fourier), puis représenter l'allure de son spectre.

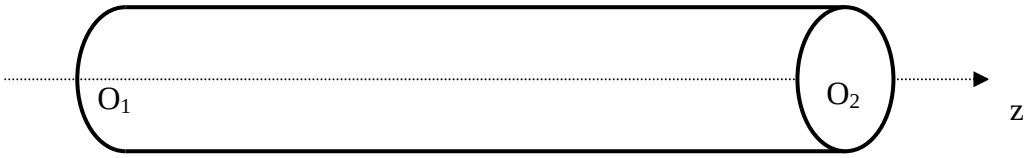
B.3.a) Quel type de filtre permet de ne conserver que la composante à la fréquence f_E-f_R du signal issu du multiplieur ?

B.3.b) Proposer une réalisation simple de ce filtre, n'utilisant que des composants passifs, et préciser sous forme d'une ou plusieurs inégalités les contraintes que doivent respecter les composants utilisés pour réaliser la fonction désirée.

B.4) Montrer que la valeur N, fournie par le compteur est proportionnelle à la vitesse v de la cible C, pourvu que la tension critique V_c soit inférieure à une tension maximale V_{max}.
On exprimera le coefficient de proportionnalité q, tel que N = q*v, en fonction de T_0, f_E et c_0 et on précisera la valeur de la tension maximale V_{max} en fonction de V_{sat}, k et E_0.

PARTIE III : Mesure de la vitesse moyenne d'écoulement d'un fluide visqueux

Le capteur de vitesse est constitué d'un tube cylindrique d'axe Oz, de diamètre 2a, dans lequel s'écoule en régime permanent, le fluide incompressible de masse volumique ρ et de viscosité η connue. Soit $\Delta P = P_1 - P_2$ la différence de pression entre deux sections S_1 et S_2 du tube, située autour des points O_1 et O_2 de côte z_1 et z_2, et distantes de $O_1O_2 = L$. On rappelle que la densité volumique de force de viscosité s'écrit $\eta\Delta\vec{v}$. On négligera les forces de pesanteur. Le référentiel d'étude est supposé galiléen.



A.1) On suppose que l'écoulement est laminaire et s'effectue suivant $\vec{e}_z$. Quelle hypothèse nous conduit à chercher $\vec{v}$ sous la forme $\vec{v} = v(r,z)\vec{e}_z$ et P sous la forme $P(r,z)$?

A.2) Montrer que l'expression de la vitesse $v(r,z)$ est indépendante de z et ne dépend donc que de r.

B.1) En appliquant le principe fondamental de la dynamique ou équation d'Euler, montrer que P ne dépend que de z et que :

$$\frac{dP}{dz} = K_1 \text{ et } \frac{\eta}{r}\left(\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv}{dr}\right)\right) = K_1 \text{ où } K_1 \text{ est une constante.}$$

B.2) Préciser les conditions aux limites qui permettent de déterminer P(z) et v(r).

B.3) Exprimer v(r) et P(z) en fonction de P_1, ΔP, η, L, a, r et z.

C.1) Montrer que le débit volumique peut se mettre sous la forme $D_v = K_2\,\Delta P$, où K_2 est une constante que l'on exprimera en fonction de a, L et η.

C.2) On définit la vitesse moyenne du lubrifiant par $v_{moy} = \frac{D_v}{\pi a^2}$, montrer que $v_{moy} = K_3\,\Delta P$, où K_3 est une constante que l'on exprimera en fonction de a, L et η.

C.3) Quel instrument est encore nécessaire pour accéder à la vitesse moyenne de l'écoulement ?

FORMULAIRE :

On donne la décomposition en série de Fourier d'un signal carré c(t) de fréquence f, dont l'amplitude varie entre -E et +E :

$$c(t) = \frac{4E}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\sin[(2p+1)2\pi ft]}{2p+1}.$$

On donne en coordonnées cylindriques :

$$div(\vec{v}) = \frac{1}{r}\frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

$$r\vec{o}t(\vec{v}) = \left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial v_z}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right]\vec{e}_r + \left[\frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r}\right]\vec{e}_\theta + \frac{1}{r}\left[\frac{\partial(rv_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial v_r}{\partial \theta}\right]\vec{e}_z$$

$$\overline{gr}\vec{a}d(U) = \frac{\partial U}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial \theta}\vec{e}_\theta + \frac{\partial U}{\partial z}\vec{e}_z$$

Pour $\vec{v} = v(r,z)\vec{e}_z$, on a $\Delta\vec{v} = \left[\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\frac{\partial v}{\partial r}\right)}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right]\vec{e}_z$.

PROBLEME DE CHIMIE

LES DIVERS PROCEDES DE NICKELAGE

Toutes les données nécessaires à la résolution de ce problème apparaissent en fin d'énoncé. Sauf indication contraire, la température est fixée à 298 K.

I. La pile fer-nickel

On souhaite vérifier la valeur du potentiel redox standard du couple $Ni^{2+}_{(aq)}$ / $Ni_{(s)}$ donné par la littérature.
Pour ce faire, on dispose d'une électrode constituée d'un fil de nickel métallique de très haute pureté, d'une solution aqueuse de sulfate de nickel (II) de concentration 1,00 $mol.L^{-1}$, d'une électrode de référence au sulfate mercureux (MSE pour *Mercury Sulfate Electrode*) dont le potentiel est fourni dans les données numériques et d'un voltmètre de précision de très grande impédance d'entrée. On précise que les ions sulfate sont électro-inactifs dans de telles solutions aqueuses peu concentrées.

I.1. Quelle différence de potentiel doit-on relever entre les deux électrodes partiellement immergées dans la solution ?

I.2. On réalise maintenant une pile $Ni_{(s)}$ | $NiSO_{4(aq)}$ ¦ $FeSO_{4(aq)}$ | $Fe_{(s)}$. Les solutions aqueuses utilisées ont une molarité de 0,01 $mol.L^{-1}$. Elles sont séparées par une paroi poreuse.
Calculer et comparer les potentiels redox des deux couples ion métallique/métal mis en jeu, exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Ecrire les deux demi-réactions redox qui interviennent, dans le sens où elles se produisent quand la pile débite du courant.

I.3. Quelle différence de potentiel en circuit ouvert mesure-t-on aux bornes de cette pile ?

I.4. Faire un schéma de la pile en y portant les signes des pôles (+ ou –) ainsi que leur nom (cathode ou anode). On indiquera le sens de circulation des électrons quand la pile débite.

I.5. Ecrire le bilan de la réaction chimique mise en jeu quand la pile débite. Calculer l'affinité chimique de cette réaction. Commenter son signe.

I.6. Une réaction parasite, gênant le fonctionnement de cette pile, provient du fait que le cation Fe^{2+} est sensible à l'oxydation par le dioxygène dissous qui le transforme en Fe^{3+}. Ecrire les deux demi-réactions mises en jeu et le bilan global redox de cette réaction parasite qui intervient quand on ne prend pas la précaution de travailler à l'abri de l'air.

II. Le nickelage par déplacement chimique

On prépare deux récipients distincts, l'un rempli d'une solution aqueuse de $NiSO_4$, l'autre d'une solution aqueuse de $FeSO_4$. On plonge dans le premier une lame de fer métallique, dans le second une lame de nickel métallique. On observe que la lame de fer se recouvre de nickel métallique. Cette opération est nommée « nickelage par déplacement ».

II.1. Pourquoi la lame de nickel ne se recouvre-t-elle pas de fer ?

II.2. Ce procédé de nickelage n'est utilisé que pour préparer des couches de nickel très fines car on observe que sa vitesse s'annule quand le dépôt de nickel compact atteint une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pourquoi ?

III. Le nickelage par électro-dépôt

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

Compte rendu d'expérience :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 mn
- Masse finale : 32,051 g

III.1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?

III.2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?

III.3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.

III.4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?

III.5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

III.6. Cette autre demi-réaction conduit à l'insertion d'une partie de l'espèce chimique formée dans les sites interstitiels (« lacunes ») du réseau cubique à faces centrées du nickel. Rappeler les géométries des deux types de sites interstitiels, les positionner sur le schéma d'une maille et préciser leur nombre par maille.

III.7. On emploie aujourd'hui souvent l'anion amidosulfate en lieu et place de l'anion sulfate dans les bains de nickelage par électro-dépôt. Cet anion est la base conjuguée de l'acide amidosulfurique qui dérive de l'acide sulfurique H_2SO_4 par substitution d'un groupe –OH par un groupe $–NH_2$. Ecrire deux formules de Lewis de l'acide amidosulfurique, l'une sans séparation des charges, l'autre avec la séparation totale des charges.

IV. Dépôt chimique autocatalytique à l'hydrazine

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $H_2N–NH_2$ ou N_2H_4. Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA).

IV.1. Quelle est la formule de Lewis de l'hydrazine ? En vous aidant des règles VSEPR, montrez que cette molécule ne peut pas être plane et proposez une représentation perspective de sa conformation éclipsée.

IV.2. A température ambiante, l'hydrazine pure est un liquide. Calculer son enthalpie libre standard de formation à 25°C et conclure quant à sa stabilité.

IV.3. On observe que l'hydrazine pure se décompose quand on la chauffe. Est-ce dû à une raison thermodynamique ou à une raison cinétique ? Expliquez.

IV.4. La solution aqueuse d'hydrazine est une base $N_2H_5^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$. Préciser le nom du cation de cette base par analogie avec un autre cation de la chimie de l'azote.

IV.5. Ecrire la demi-réaction d'oxydation de $N_2H_5^+$ générant le diazote gazeux et appliquer la loi de Nernst pour en déduire l'équation qui décrit l'évolution avec le pH du potentiel redox du couple $N_2 / N_2H_5^+$ dans les conditions suivantes :

- $[N_2H_5^+] = 10^{-3}$ mol.L^{-1}
- $P(N_2) = 1$ bar

IV.6. La Figure 1 du document réponse présente le diagramme potentiel-pH muet du système nickel-eau à 25°C pour une concentration de Ni^{2+} égale à 10^{-4} mol.L^{-1}. Y porter les noms des espèces de chaque domaine, en précisant selon le cas : « domaine d'existence de … » ou « domaine de prédominance de … ». Identifier le couple redox correspondant à la droite en pointillés. Placer la courbe relative au couple $N_2 / N_2H_5^+$ dans les conditions précisées ci-dessus.

IV.7. Déduire graphiquement de ce diagramme :

- Le domaine de pH où le cation nickel (II) est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II)
- le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau
- le domaine de pH où le cation nickel (II) est réductible par $N_2H_5^+$

IV.8. Le diagramme intensité-potentiel schématique de la Figure 2 du document réponse, tracé à pH = 4, présente la courbe (1) de réduction de $Ni^{2+}_{(aq)}$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb, …). La courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé « autocatalytique »). Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ dans les deux situations suivantes :

- Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+}
- Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+}

V. Dépôts de nickel protecteurs contre la corrosion par le fluor

Parmi les nombreuses applications du nickelage des aciers, la protection contre la corrosion gazeuse à chaud par le difluor mis en jeu dans l'enrichissement isotopique de l'uranium est un des succès les plus marquants.

V.1. Calculer l'enthalpie libre standard de formation du difluorure de nickel solide à 373 K à partir des valeurs à 298 K en considérant que les diverses grandeurs thermodynamiques ne varient pas avec la température. Le nickel est-il corrodable par le difluor gazeux à cette température ?

V.2. En fait, le difluorure de nickel qui se forme, passive fortement le nickel. Citer deux adjectifs caractérisant un produit de corrosion solide apportant une passivité de qualité.

DONNÉES NUMÉRIQUES

Numéros atomiques :

H : 1 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Fe : 26 ; Ni : 28

Masse molaire :

$Ni = 58{,}71 \times 10^{-3}$ kg.mol^{-1}

Constante des gaz parfaits :

$R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Charge élémentaire :

$q = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C

Nombre d'Avogadro :

$N = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :

$\ln 10 \times RT/\mathcal{F} \sim 0{,}06\ V$

Enthalpies de formation à 298 K (kJ.mol^{-1}) :

$N_{2\,(g)} + 2\ H_{2\,(g)} \leftrightarrows N_2H_{4\,(l)}$ $\qquad \Delta_rH^\circ_{298} = +\ 50{,}60$

$Ni_{(s)} + F_{2\,(g)} \leftrightarrows NiF_{2\,(s)}$ $\qquad \Delta_rH^\circ_{298} = -\ 657{,}73$

Entropies à 298 K (J.mol^{-1} K^{-1}) :

$H_{2\,(g)}$: 130,68

$F_{2\,(g)}$: 202,80

$N_{2\,(g)}$: 191,61

$N_2H_{4\,(l)}$: 61,05

$Ni_{(s)}$: 29,87

$NiF_{2\,(s)}$: 73,60

Potentiels redox standard à 298 K :

$O_{2\,(g)} / H_2O$ $\qquad e° = +\ 1{,}23$ V/ESH

$Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$ $\qquad e° = -\ 0{,}44$ V/ESH

$Ni^{2+}_{(aq)} / Ni_{(s)}$ $\qquad e° = -\ 0{,}23$ V/ESH

$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ $\qquad e° = +\ 0{,}77$ V/ESH

$N_{2\,(g)} / N_2H_5^{+}{}_{(aq)}$ $\qquad e° = -\ 0{,}22$ V/ESH

Potentiel à 298 K de l'électrode de référence au sulfate mercureux (saturée en K_2SO_4) : $\qquad e° = +\ 0{,}66$ V/ESH

Masse volumique du nickel métallique : $\qquad \rho_{Ni} = 8{,}90 \times 10^3\ kg.m^{-3}$

Fin de l'énoncé.

DOCUMENT REPONSE

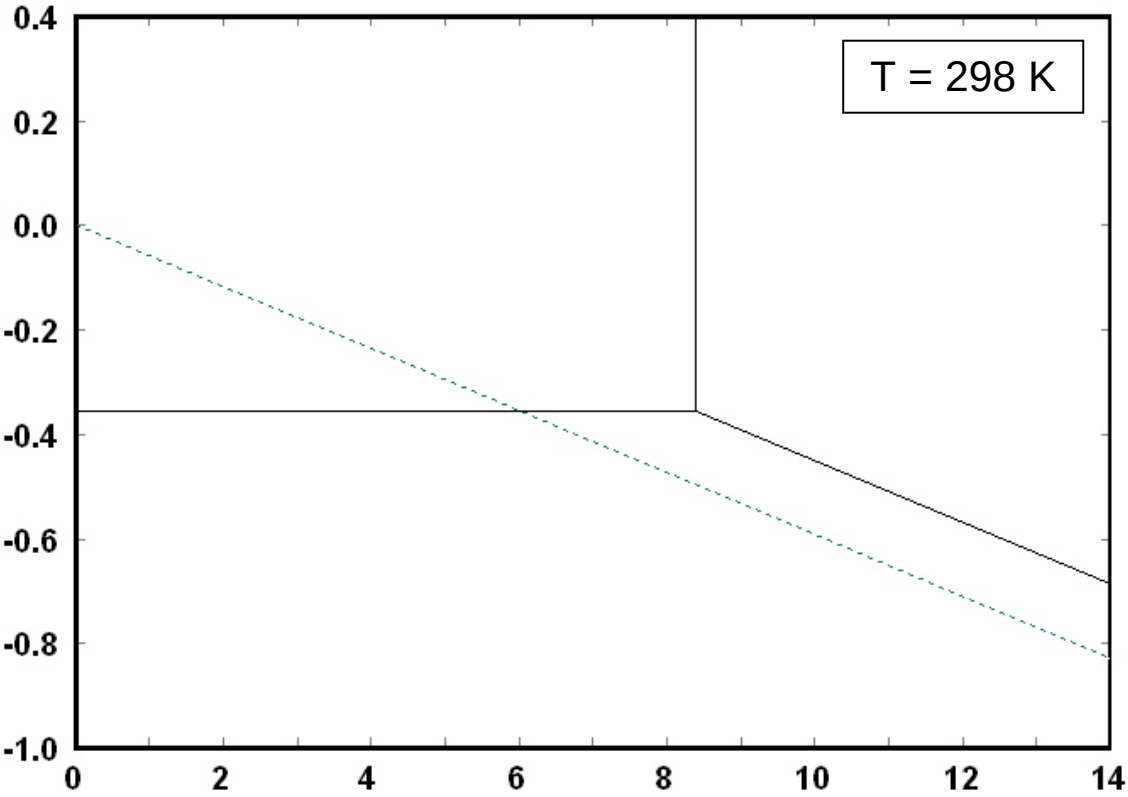


Fig. 1. Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau prenant en compte les trois espèces $Ni_{(s)}$, $Ni(OH)_{2\,(s)}$, $Ni^{2+}_{(aq)}$. Concentration de l'espèce dissoute : 1×10^{-4} mol.L^{-1}.

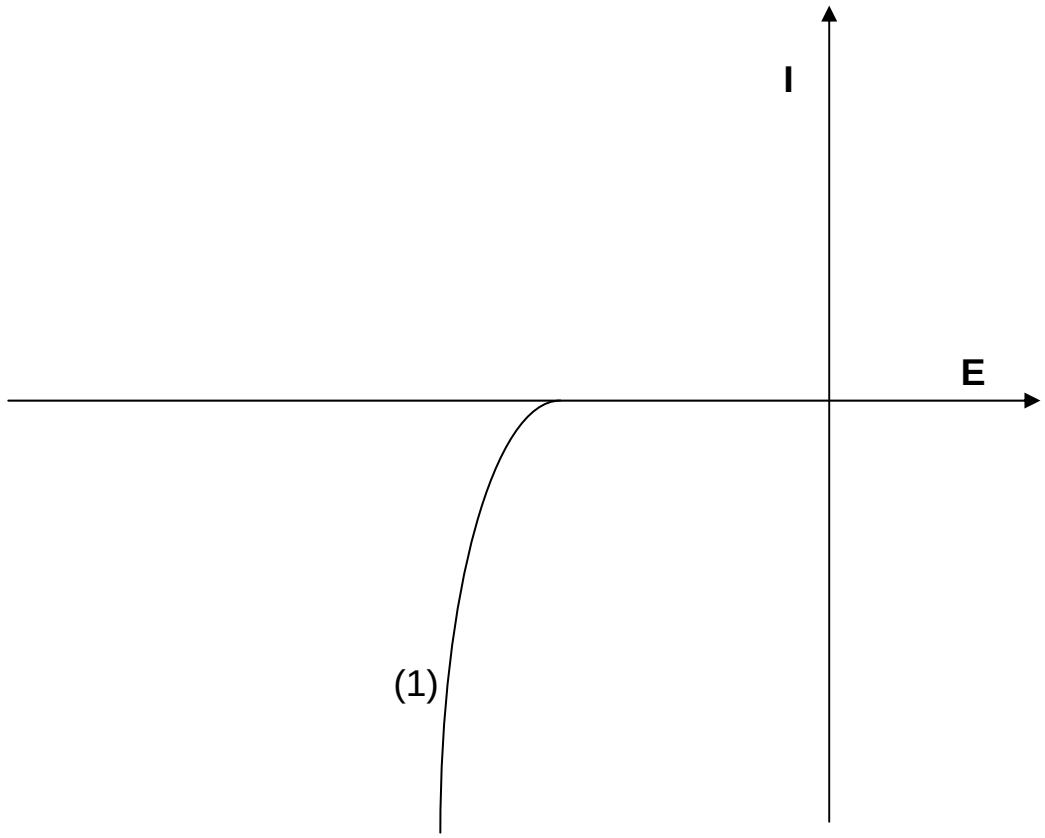


Fig. 2. Diagramme intensité-potentiel à 298 K (unités arbitraires).

FIN DU DOCUMENT REPONSE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Propagation d'un signal
- Modulation et démodulation d'amplitude
- Filtrage linéaire
- Électronique numérique
- Dynamique des fluides visqueux
- Description des fluides : statique, cinématique et viscosité
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/psi