

### Premier sujet: Chimie, CCP Psi

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates ; il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste Axel Frederik Cronstedt.

Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire... L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.



Figure 9 - Pièce nickelée

On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), de concentration égale à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 5$ . L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m.  $e$ .

- 32) Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- 33) Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m.  $e$ . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- 34) D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
- 35) En pratique, pour un courant de  $1,8 \text{ A}$ , il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à  $0,6 \text{ V}$  et  $-0,1 \text{ V}$  en plus d'une surtension notée  $U_r = 0,15 \text{ V}$ .
  - a) A quoi peut correspondre la surtension  $U_r$  ?
  - b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- 36) En considérant le rendement faradique égal à  $100 \%$ , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de  $1,8 \text{ A}$  ?
- 37) En réalité, la masse déposée est de  $1,75 \text{ g}$ . Quelle est la raison de la différence observée ?
- 38) La figure 10 donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.

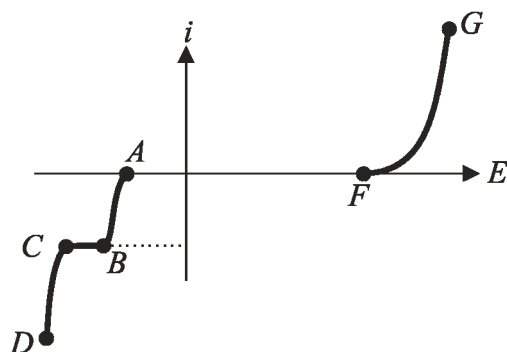


Figure 10 - Allure des courbes intensité-potentiel.

- a) Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox.
- b) Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

**Données****Constantes physiques universelles**

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

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday:  $1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} = N.e$  ( $e$  = charge élémentaire d'un proton).

**Potentiels d'oxydo-réduction**

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$ .

On assimilera  $\frac{RT}{F} \cdot \ln(x)$  à  $0,06 \cdot \log(x)$ .

**Grandeurs associées à quelques corps**

Masse molaire de l'hydrogène:  $1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire de l'oxygène:  $16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire de l'azote:  $14 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire du nickel:  $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les pressions partielles des espèces gazeuses sont prises égales à 1.

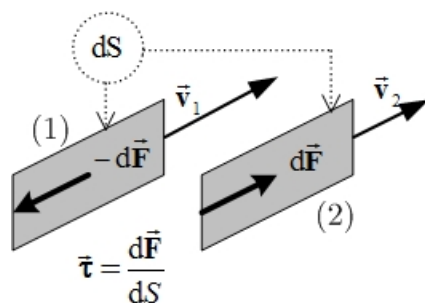
**Second sujet, Mines-Ponts Psi, extrait**

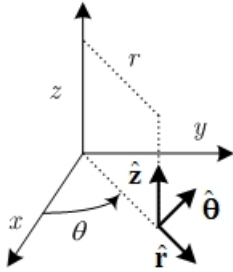
Fig. 4 – Forces agissant sur deux couches voisines.

**III – Fluide de Bingham****Définitions, formulaire et hypothèses générales****Contrainte de cisaillement**

Certaines distributions de forces dans un milieu déformable engendrent un mouvement laminaire de cisaillement. Au cours d'un tel mouvement, le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes. La déformation s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans transfert de matière

d'une couche à l'autre. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux

couches adjacentes se déplacent l'une par rapport à l'autre. Des forces tangentielles de frottement, les forces de cisaillement (Fig. 4) apparaissent à l'interface de ces deux couches. Si la couche (1) est animée d'une vitesse supérieure à celle de la couche (2), (1) exerce sur (2) une force de cisaillement  $d\vec{F}$  parallèle au mouvement et tendant à accélérer (2). La couche (2) exerce pour sa part sur (1), la force de cisaillement  $-d\vec{F}$  tendant à la freiner. La contrainte de



cisaillement  $\vec{\tau}$  est définie dans la Fig. 4.

*Formulaire (coordonnées cylindriques)*

Si  $\vec{A} = A_r \hat{r} + A_\theta \hat{\theta} + A_z \hat{z}$ , alors

$$\text{div}(\vec{A}) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

$$\vec{\text{grad}}[f(r, \theta, z)] = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z}.$$

*Coordonnées cylindriques*

*Hypothèses générales*

On étudie l'écoulement permanent d'un fluide incompressible dans un tuyau cylindrique horizontal d'axe  $Oz$ , de rayon  $R$  et de longueur  $L$ . Le problème est invariant en  $\theta$ . La masse volumique du fluide est notée  $\mu$ , le champ de pression au sein du fluide  $P(r, z)$  et le champ de vitesse  $\vec{u} = u(r, z) \hat{z}$ . La vitesse est maximale sur l'axe du cylindre et nulle sur la paroi :  $u(0, z) \geq u(r, z)$  et  $u(R, z) = 0$ . La vitesse de cisaillement est, par définition (et par convention de

notation) en rhéologie, la quantité positive  $\dot{\gamma} = -\frac{du}{dr}$ . Le fluide est dit de Bingham lorsqu'il obéit à la loi de comportement à seuil  $\tau_s$ ,

$$\text{Pour } \tau > \tau_s, \tau = \tau_s + \eta_p \dot{\gamma} \text{ et pour } \tau \leq \tau_s, \dot{\gamma} = 0.$$

*Une image* : ouvrons un tube de dentifrice et maintenons le vers le bas. Le dentifrice ne s'écoule pas sous l'action de son poids. Si l'on appuie sur le tube jusqu'à dépasser la contrainte seuil, le dentifrice s'écoule comme un fluide.

On admet enfin que le fluide étudié obéit à l'équation suivante, analogue à l'équation d'Euler pour le fluide parfait :

$$\mu \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{u} \right] = -\vec{\text{grad}}(P) - \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau)}{\partial r} \right] \hat{z},$$

avec la conservation de la masse  $\text{div}(\mu \vec{u}) + \frac{\partial \mu}{\partial t} = 0$ .

### III-1 Profil de vitesse

□ 18 – Quelle est la dimension de  $\dot{\gamma}$  (ce n'est pas celle d'une vitesse !) ? Vérifier que la dimension de la constante  $\eta_p$  est celle d'une viscosité.

□ 19 – Montrer que  $\vec{u}$  ne dépend que de la coordonnée radiale  $r$ . La loi de comportement montre alors qu'il en va de même pour  $\tau$ .

□ 20 – Montrer que  $P$  ne dépend que de  $z$  et que  $\frac{dP}{dz} = -\frac{1}{r} \frac{d(r\tau)}{dr}$ .

□ 21 – On note  $P(0) = P_e$  la pression du fluide à l'entrée du tuyau,  $P(L) = P_s$  la pression en sortie et  $\Delta P = P_e - P_s$  la chute de pression, une grandeur évidemment positive. Établir la relation  $\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{r} \frac{d(r\tau)}{dr}$ .

□ 22 – En déduire l'expression de la contrainte  $\tau(r) = \frac{r}{2L} \Delta P$  ; la relation  $\tau(r) = \tau_s \frac{r}{R_0}$  définit le rayon de seuil  $R_0 = \frac{2\tau_s L}{\Delta P}$ .

□ 23 – Le rayon  $R$  est donné. Montrer que les solutions pour lesquelles  $R_0 > R$  correspondent à une vitesse nulle de l'écoulement. En déduire la différence de pression minimale  $\Delta P_{\min}$  nécessaire à l'existence d'un débit non nul.

□ 24 – On suppose que  $R_0 < R$ . Établir que la vitesse du fluide est

$$u(r) = \begin{cases} \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (R - R_0)^2 & \text{pour } r \leq R_0 \\ \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (R + r - 2R_0)(R - r) & \text{pour } r \geq R_0 \end{cases}$$

□ 25 – Tracer l'allure de  $u(r)$  pour  $0 \leq r \leq R$ . On dit que l'écoulement présente une *zone bouchon*. D'où vient cette dénomination ?

### III-2 Caractérisation expérimentale d'un fluide de Bingham

□ 26 – Afin de vérifier la pertinence du modèle, on mesure la chute de pression  $\Delta P = P_e - P_s$  et le débit volumique  $Q = \int_0^R u(r) 2\pi r dr$ . Montrer que  $Q = \int_0^R \pi r^2 \dot{\gamma} dr$ .

□ 27 – On note  $\tau_p$  la contrainte à la paroi :  $\tau_p = \tau(R) = \frac{R\Delta P}{2L}$ . Démontrer la *for-*

*mule de Rabinovitch*  $\frac{Q}{\pi R^3} = \frac{U_d}{R} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$ , où  $U_d = \frac{Q}{\pi R^2}$  est la *vitesse débitante*. Dans ce qui suit, cette formule est mise en œuvre pour permettre une exploitation facile des résultats expérimentaux.

□ 28 – Appliquant cette formule à un fluide de Bingham, montrer que, en négligeant le terme d'ordre 4 en  $\frac{\tau_s}{\tau_p}$ , on obtient  $\frac{U_d}{R} = \frac{R}{8L\eta_p} (\Delta P - \Delta P_0)$ , où  $\Delta P_0 = \frac{8L\tau_s}{3R}$

est la *pression différentielle critique*.

□ 29 – Quel est l'écart minimal de pression entre l'entrée et la sortie du tuyau pour que l'écoulement se produise ? Comment peut-on avoir accès expérimentalement à cette grandeur ?

□ 30 – Au vu de la Fig. 5, le modèle de Bingham est-il fondé ?

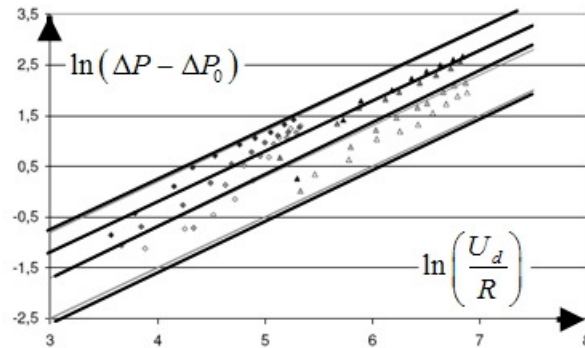


Fig. 5 – Résultats expérimentaux de la thèse de M. Darbouret (2005), pour diverses fractions volumiques de particules. Les droites sont des guides pour la modélisation.

□ 31 – La caractérisation du fluide de Bingham exige la détermination expérimentale du seuil  $\tau_s$  et de  $\eta_p$ . Les grandeurs mesurées sont la chute de pression  $\Delta P$  et le débit volumique  $Q$ . La contrainte à la paroi  $\tau_p = \frac{R\Delta P}{2L} = \tau_s + \eta_p \dot{\gamma}(R)$  se

déduit de la mesure de  $\Delta P$ . En dérivant par rapport à  $\tau_p$  le logarithme de la

formule de Rabinovitch  $\ln\left(\frac{U_d}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau\right) = -3\ln(\tau_p) + \ln[f(\tau_p)]$ , où

$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}(R)$ , établir la relation  $\dot{\gamma}_p = \frac{U_d}{R} \left(3 + \frac{1}{\nu}\right)$ , où  $\nu = \frac{d \ln(R\Delta P/2L)}{d \ln(U_d/R)}$ .

□ 32 – Comment peut-on déterminer expérimentalement  $\dot{\gamma}_p$  ?