

EPREUVE DE PHYSIQUE II.

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet comporte deux problèmes indépendants. Dans chaque problème de nombreuses parties sont également indépendantes .

Lorsqu'il est demandé de **calculer** une grandeur une réponse **numérique** est attendue.

Premier problème

On étudie la compression ou la détente d'un gaz enfermé dans un récipient. Lorsque le bouchon se déplace, le volume V occupé par le gaz varie. L'atmosphère est à la pression constante P_{atm} et à la température constante T_0 .

I. Préliminaires

1° Rappeler les définitions d'un système fermé et d'un système ouvert. Le gaz contenu dans le cylindre constitue-t-il un système ouvert ou un système fermé ?

2° Rappeler (sans démonstration) :

- l'expression du premier principe appliqué à un système fermé dont l'énergie cinétique macroscopique est négligeable.
- l'identité thermodynamique reliant les différentielles dU , dS et dV de l'énergie interne U , de l'entropie S et du volume V pour un système fermé sans réaction chimique ni changement d'état.

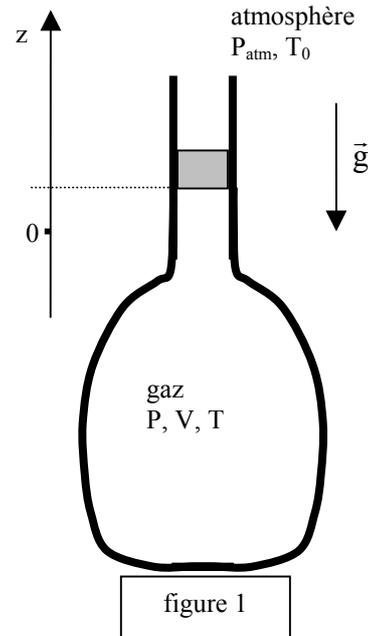
3° On considère un gaz parfait dont le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant est

indépendant de la température : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est constant.

3.1 Exprimer son énergie interne molaire U_{mol} en fonction de la température T , de la constante R , de γ et d'une constante arbitraire.

3.2 Au cours d'une évolution élémentaire, la température de ce gaz passe de T à $T + dT$, son volume de V à $V + dV$ et son entropie de S à $S + dS$.

- Ecrire la relation vérifiée par dS , T , dT , V et dV pour une mole de ce gaz.
- En déduire une expression de la variation d'entropie molaire ΔS_{mol} lorsque la température passe de T_1 à T_2 et le volume de V_1 à V_2 . On exprimera ΔS_{mol} en fonction de R , γ , T_1 , T_2 , V_1 et V_2



II. Compression et détente adiabatique et réversible

Le gaz est supposé **parfait** et ses transformations sont supposées **adiabatiques et réversibles**.

4° A quelle(s) condition(s) la compression (ou la détente) peut-elle être rigoureusement considérée comme :

- adiabatique ?
- réversible ?

Ces conditions rigoureuses sont-elles accessibles en pratique ? Comment les approcher de façon satisfaisante ?

5° Ecrire les relations liant :

- le volume et la température V et T à la température initiale T_0 et au volume initial V_0
- le volume et la pression V et P à la pression initiale P_0 et au volume initial V_0

6° Le récipient comporte un col cylindrique ; il est fermé par un bouchon de masse m et de section s qui coulisse verticalement.

On néglige tout frottement.

On repère par z l'altitude de la face inférieure du bouchon ; l'axe vertical (O,z) est orienté vers le haut

L'origine $z = 0$ est choisie à la position d'équilibre. Lorsque $z = 0$, le volume occupé par le gaz est égal à V_0 et sa pression est égale à P_0 .

On rappelle que la pression extérieure P_{atm} est constante.

6.1 Déterminer P_0 .

6.2 Le bouchon peut osciller verticalement ; le gaz subit alors une transformation adiabatique et réversible au cours de ces oscillations. On suppose que la variation de volume $\delta V = s \cdot z$ est très petite devant V_0 .

La pression et la température sont alors de la forme : $P = P_0 + \delta P$ avec $\delta P \ll P_0$
 $T = T_0 + \delta T$ avec $\delta T \ll T_0$

Par un développement au premier ordre en $\frac{\delta V}{V_0}$, $\frac{\delta T}{T_0}$ et $\frac{\delta P}{P_0}$, exprimer δP et δT en fonction de δV , V_0 , P_0 , T_0 et γ .

6.3 Exprimer la pulsation ω_0 des petites oscillations du bouchon autour de la position d'équilibre en fonction de P_0 , V_0 , de la masse m , de la constante γ et de la section s .

6.4 A.N : $P_{\text{atm}} = 1,0 \text{ bar}$; $V_0 = 10 \text{ litres}$; $m = 30 \text{ g}$; $\gamma = 1,4$; $s = 2 \text{ cm}^2$; $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$.

Calculer ω_0 ainsi que la période des oscillations.

III. Compression et détente isothermes

Le **gaz parfait** contenu dans le récipient est maintenant supposé évoluer de façon **isotherme**.

7° A quelles conditions la compression ou la détente peut être rigoureusement considérée comme isotherme ?

Ces conditions rigoureuses sont-elles accessibles en pratique ? Comment les approcher ?

8° Le volume passe de V_1 à V_2 et la pression passe de P_1 à P_2 . Soit Q l'énergie **reçue** de l'extérieur par échanges thermiques.

Exprimer Q en fonction de P_1 , P_2 , et V_1 .

On précisera le sens des échanges thermiques pour une compression et pour une détente.

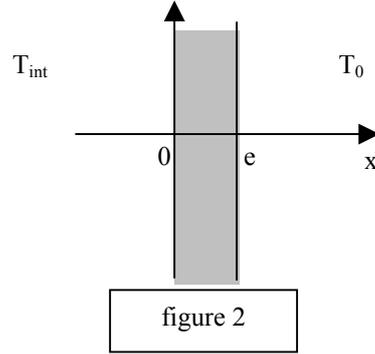
IV. Echanges thermiques à travers la paroi.

Les parois du récipient ont une surface d'aire Σ et une épaisseur e .

Le matériau des parois est caractérisé par sa masse volumique ρ , sa capacité thermique c et sa conductivité thermique λ .

Pour l'étude des échanges thermiques, on considère que la paroi est équivalente à une feuille plane d'aire Σ , d'épaisseur e , orthogonale à un axe Ox . La température en un point de la feuille n'est alors fonction que de l'abscisse x et du temps t .

La face $x = 0$ correspond à l'intérieur du récipient et la face $x = e$ à l'extérieur.



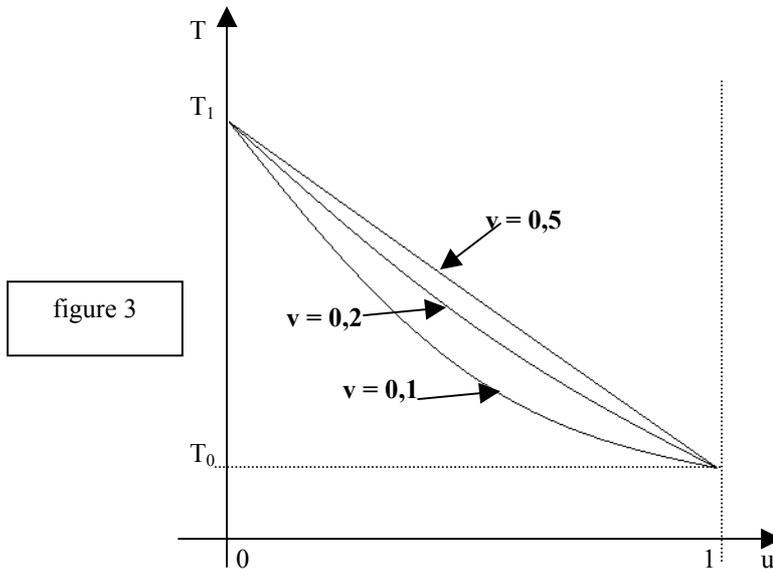
9° Ecrire(sans démonstration) l'équation de diffusion thermique, c'est à dire l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la fonction $T(x, t)$.

10° Quelle est la forme de la fonction $T(x)$ en régime permanent, c'est à dire lorsque $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$?

11° On pose $u = \frac{x}{e}$ et $v = \frac{t}{\tau}$, e étant l'épaisseur de la paroi et τ une durée à déterminer.

11.1 Quelle valeur faut-il donner à τ pour obtenir l'équation simplifiée : $\frac{\partial^2 T}{\partial u^2} = \frac{\partial T}{\partial v}$?

On exprimera τ en fonction de ρ , c , λ et e .



11.2

On étudie un cas particulier :

la température initiale est T_0 partout, et à l'instant $t = 0$, on impose la température T_0 sur la face $x = e$ et la température T_1 sur la face $x = 0$. La figure 3 reproduit la température T en fonction de l'abscisse réduite u pour diverses valeurs du temps réduit v .

Déduire de la figure l'ordre de grandeur de la durée à l'issue de laquelle le régime permanent peut être considéré comme atteint.

11.3 Calculer numériquement cette durée caractéristique de la diffusion thermique pour les deux cas :

- récipient en verre. $e = 3 \text{ mm}$; $\rho = 2,6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $c = 0,67 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\lambda = 0,15 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- récipient en aluminium. $e = 1 \text{ mm}$; $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $c = 0,90 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\lambda = 200 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

12. On suppose que le régime permanent est établi. Les températures sur les deux faces sont :

$T(0)$ en $x = 0$ et $T(e)$ en $x = e$.

12.1 Exprimer la température $T(x)$ en un point de la paroi en fonction de $T(0)$, $T(e)$, e et x .

12.2 Φ étant le flux thermique (ou puissance thermique) orienté dans le sens des x croissants, on définit la conductance thermique par : $G = \frac{\Phi}{T(0) - T(e)}$.

Exprimer G en fonction de λ , Σ et e .

12.3 Calculer G pour les deux cas envisagés à la question 4.4.3. On prendra $\Sigma = 0,20 \text{ m}^2$

12.4 La relation $\Phi = G.[T(0) - T(e)]$ est aussi applicable en régime *lentement* variable. Préciser quantitativement la signification de *lentement* à partir des résultats de la question 11.

13° La température T_i du gaz contenu dans le cylindre est uniforme à l'exception d'une couche limite (épaisseur de l'ordre du millimètre) animée de mouvements convectifs. Les échanges thermiques à travers cette couche limite sont modélisés par une loi linéaire : le flux surfacique ϕ orienté de l'intérieur vers l'extérieur est donné par : $\phi = h.[T_i - T(0)]$

De même, la température extérieure T_0 et le flux thermique surfacique ϕ sont liés par : $\phi = h[T(e) - T_0]$

On considérera que le coefficient h a la même valeur pour les deux faces.

13.1 En considérant que le régime permanent est établi, montrer que le flux thermique (ou puissance) transféré vers l'extérieur peut s'écrire : $\Phi = G'. [T_i - T_0]$

On exprimera G' en fonction de G (conductance de la paroi seule), h et Σ .

13.2 Calculer G' dans les deux cas (verre et aluminium) avec $h = 30 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (rappel : $\Sigma = 0,20 \text{ m}^2$).

Commenter la différence entre les deux valeurs obtenues.

V. Application à l'étude des oscillations

On fait les hypothèses suivantes :

- La température extérieure T_0 est constante.
- La température intérieure $T_i(t)$ est variable mais uniforme dans tout le récipient.
- La relation $\Phi = G'. [T_i(t) - T_0]$ avec G' constante est applicable en régime variable.
- On néglige tout frottement et le gaz est supposé à chaque instant en équilibre interne.

14° Au cours d'une évolution élémentaire de durée dt :

- le volume passe de V à $V+dV$
- la température du gaz passe de T_i à $T_i + dT_i$.
- la pression du gaz passe de P à $P + dP$.

Exprimer la variation d'énergie interne du gaz (on introduira la quantité n de gaz), puis le travail élémentaire reçu par le gaz.

En déduire une relation entre les dérivées $\frac{dV}{dt}$ et $\frac{dT_i}{dt}$, la pression P , les températures T_i et T_0 .

En déduire, en éliminant les températures, une équation reliant entre les dérivées $\frac{dV}{dt}$, $\frac{dP}{dt}$, la pression P , le volume V et les constantes P_0 , V_0 , R , γ et n (quantité de gaz).

15° On reprend l'étude des oscillations de la question 6.2 en tenant compte des échanges thermiques à travers la paroi. Le système est initialement à l'équilibre mécanique et thermique caractérisé par :

Pression P_0 , volume V_0 (soit $z = 0$), température $T_i = T_0$.

A la suite d'une petite perturbation, le bouchon effectue des petites oscillations :

$\delta V = s.z \ll V_0$; $\delta P = P - P_0 \ll P_0$.

15.1 Linéariser l'équation obtenue à la question 14 en ne gardant que les termes d'ordre 1 en δV et δP

15.2 Ecrire une autre équation reliant δP à $\frac{d^2z}{dt^2}$ et en déduire l'équation différentielle du troisième ordre

vérifiée par la fonction $z(t)$:

$$\frac{d^3z}{dt^3} + \varepsilon \omega_0 \frac{d^2z}{dt^2} + \omega_0^2 \frac{dz}{dt} + \frac{\varepsilon}{\gamma} \omega_0^3 z = 0 \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{G'(\gamma - 1)}{n R \omega_0} \text{ et } \omega_0 \text{ trouvé en 6.3}$$

15.3 Commenter cette équation pour le cas particulier $\varepsilon = 0$.

16° On étudie le cas $\varepsilon \ll 1$.

Pour cela, on recherche deux racines du polynôme caractéristique associé à l'équation différentielle sous la forme :

$$\mathbf{r_1 = i \omega_0 (1 + \alpha_1) \text{ et } r_2 = -i \omega_0 (1 + \alpha_2)}$$

α_1 et α_2 étant deux complexes tels que $|\alpha_1| \ll 1$ et $|\alpha_2| \ll 1$

16.1 Justifier la méthode de recherche des racines du polynôme caractéristique.

16.2 En effectuant un développement à l'ordre 1 en α_1 (ou α_2) et ε , exprimer α_1 et α_2 en fonction de ε et γ .

16.3 En déduire **la forme** des oscillations $z(t)$. Il n'est pas demandé d'explicitier les constantes d'intégration à partir de conditions initiales.

Déterminer, en fonction de ε et γ le nombre N d'oscillations avant que l'amplitude soit divisée par 2.

16.4 Calculer numériquement ε et N avec ω_0 trouvé en 6.4 et les valeurs :

$$G^\circ = 2,5 \text{ W.K}^{-1} ; n = 0,4 \text{ mole} ; R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (rappel : } \gamma = 1,4)$$

16.5 Comment la fonction $z(t)$ est-elle modifiée si on ajoute un frottement mécanique proportionnel à la vitesse ? On ne fera aucun calcul pour répondre (très brièvement) à cette question.

17° On a des oscillations amorties même si on néglige tout frottement. Expliquer pourquoi.

Des commentaires pertinents (mais concis..) sur la réversibilité des phénomènes et l'évolution de l'entropie seront bienvenus.

Second problème : le chlore

I. Structure

1° Le chlore est un élément de numéro atomique $Z = 17$ et de masse molaire $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Déterminer sa structure électronique.
- Quelle est la valence la plus probable ?
- Quel est le nom des éléments de la colonne du chlore ? Citez-en deux autres.
- Expliquer pourquoi la masse atomique n'est pas entière.

2° Représenter le schéma de LEWIS, le plus probable, pour les molécules ou ions suivants :

- Dichlore Cl_2
- Chlorure d'hydrogène H Cl
- Ion hypochlorite ClO^-
- Trichlorure de phosphore PCl_3 . Quelle est la forme de la molécule ? Possède-t-elle un moment dipolaire ? (numéro atomique du phosphore : 15)

II. Diagramme potentiel-pH

On a reporté sur le diagramme les domaines de prédominance des espèces en solution :

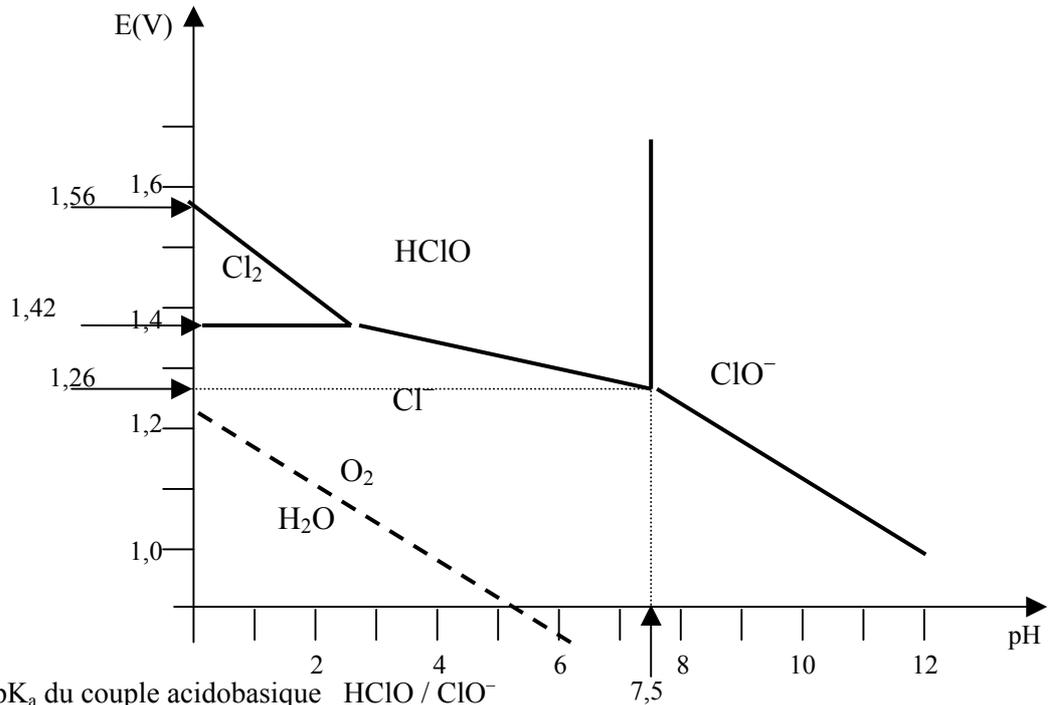
$\text{Cl}_{2\text{aq}}$, Cl^-_{aq} , HClO_{aq} (acide hypochloreux), et ClO^-_{aq} (ion hypochlorite) .

On a adopté la convention suivante : sur la frontière entre deux espèces, les concentrations des deux espèces en solution est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On a aussi reporté le diagramme potentiel-pH pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour une pression de dioxygène égale à 1 bar.

Toutes les espèces étudiées étant en solution aqueuse, on ne notera plus l'indice $_{\text{aq}}$.

On prendra $R.T \cdot \ln x = 0,06 \log x$.



3° Calculer le pK_a du couple acidobasique $\text{HClO} / \text{ClO}^-$

4° Calculer le potentiel normal d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ pour les couples: $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ et $\text{HClO} / \text{Cl}_2$.

5° Déterminer théoriquement et calculer la pente de la frontière entre Cl_2 et HClO .

6° Le chlore est modérément soluble dans l'eau. Sa solubilité maximale est voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans les conditions courantes de température et de pression.

6.1 L'eau de chlore (dichlore dissous dans de l'eau pure) est-elle thermodynamiquement stable ?

6.2 On dissous $0,1$ mole de dichlore dans 1 litre d'eau pure. Ecrire la réaction qui se produit en ne tenant pas compte du caractère réducteur du solvant eau. En s'aidant du diagramme, déterminer l'ordre de grandeur du pH final et du potentiel rédox de la solution.

6.3 L'action réductrice de l'eau se manifeste lentement. Ecrire la réaction et donner le pH de la solution précédente à l'équilibre thermodynamique.

7° En faisant passer un courant de dichlore dans une solution de soude, on obtient de l'eau de Javel (Na^+ , ClO^- , Cl^-).

- Ecrire la réaction qui se produit.
- Quel est le constituant oxydant de l'eau de Javel ?
- Quel est l'intérêt de l'eau de Javel par rapport à l'eau de chlore ?
- Pourquoi est-il formellement déconseillé de mélanger de l'acide et de l'eau de Javel ?

8° En prenant toutes les précautions nécessaires, on mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,50$ mole par litre et 10 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium (totalement soluble) à $0,20$ mole par litre. On ne tiendra pas compte du caractère réducteur de l'eau.

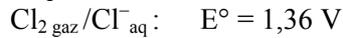
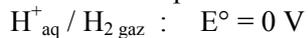
8.1 Ecrire les réactions.

8.2 Déterminer pratiquement sans calcul l'état final de la solution : pH et concentrations des espèces majoritaires. On utilisera le diagramme pour justifier les approximations.

III. Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium

On réalise l'électrolyse d'une solution à 1 mol.L^{-1} de chlorure de sodium dans un électrolyseur à électrodes en graphite.

On donne les potentiels normaux d'oxydoréduction (à $\text{pH} = 0$) :



On rappelle également la valeur de la constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

9° Ecrire les réactions qui doivent se produire à la cathode et à l'anode si on ne tient compte que de l'aspect thermodynamique du problème.

10° On observe en fait un dégagement de dichlore gazeux sur une des électrodes et de dihydrogène sur l'autre électrode lorsque la ddp est supérieure à 1,65 Volt.

10.1 Expliquer ce phénomène.

10.2 Ecrire les deux demi réactions à l'anode et à la cathode, puis l'équation bilan.

11. En fait , on acidifie la solution pour éviter la dismutation du dichlore dégagé.

- Ecrire la réaction bilan en tenant compte de l'acidité de la solution.
- La conductivité électrique de la solution évolue-t-elle au cours de l'électrolyse ? Si oui, dans quel sens ?

12° La résistance électrique de la solution entre les électrodes est égale à 10Ω et le débit de dichlore est de $0,024 \text{ cm}^3$ par seconde dans de conditions où le volume molaire est de 24 litres.

Déterminer l'intensité et la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Fin de l'épreuve