

## B3—Thermodynamique et oxydo-réduction

### \*\*\* Exercice N°1—

Un barreau métallique de conductivité thermique  $K$ , de longueur  $L = 1$  cm, de section rectangulaire  $\ell \times e$ , avec  $\ell = 1$  mm et  $e = 10^{-6}$  m, est placé dans un cryostat d'hélium gazeux de température  $T_e$ . On note  $Ox$  l'axe du barreau,  $O$  étant situé au milieu. On fait circuler un courant  $I = 0,1$  A et on a une différence de potentiel  $U = 10^{-3}$  V. On pose :  $T\left(-\frac{L}{2}\right) = T\left(\frac{L}{2}\right) = T_e$ .

- Calculer la conductivité électrique du barreau.
- On modélise la puissance surfacique dissipée par convection par  $\phi = h(T - T_e)$ . En faisant un bilan sur une portion adaptée et en considérant que  $T$  ne dépend que de  $x$ , déterminer  $T(x)$ .
- Déterminer l'élévation maximale de la température dans le barreau.

### \*\* Exercice N°2—

Le référentiel terrestre est supposé galiléen. Le champ de pesanteur, d'intensité uniforme  $g$ , est dirigé suivant  $-Oz$ . Dans le problème, l'air est assimilé à un gaz parfait.  $R$  désigne la constante molaire des gaz parfaits. La masse molaire moyenne de l'air est égale à  $M_0$ . Sa pression est égale à  $p$ , sa masse volumique vaut  $\mu$ . On désignera par  $p_0$  et  $\mu_0$  les valeurs de  $p$  et de  $\mu$  au niveau du sol ( $z = 0$ ).

- On s'intéresse à l'équilibre de l'air isotherme. On appelle  $T$  la température, uniforme, de l'air.
  - Exprimer la masse volumique  $\mu$  de l'air en fonction de  $p$ ,  $R$ ,  $T$  et  $M_0$ .
  - Ecrire la condition d'équilibre statique de l'air. En déduire l'expression de la pression  $p$  en fonction de  $p_0$ ,  $g$ ,  $z$ ,  $M_0$ ,  $R$  et  $T$ .
- Le modèle de l'atmosphère isotherme n'est pas très réaliste. Aussi, on s'intéresse à l'équilibre *polytropique* de l'atmosphère. Jusqu'à une altitude de 10 km, on admet que la température de l'air vérifie la loi :

$$T = T_0 \times (1 - \alpha z)$$

expression dans laquelle le gradient de température  $-\alpha T_0$  est une constante négative ( $T_0$  est la température de l'air au niveau du sol).  
Montrer que :

$$p = p_0(1 - \alpha z)^\beta \quad \text{et} \quad \mu = \mu_0(1 - \alpha z)^{\beta-1} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{M_0 g}{\alpha R T_0}$$

### \*\* Exercice N°3—

Une bouteille contenant un gaz parfait monoatomique sous pression présente une petite fuite, ce qui a pour conséquence de faire diminuer de 5% la quantité de matière en une journée. On souhaite déterminer l'ordre de grandeur de la section  $S$  de la fuite.  
Le récipient est placé dans l'air ambiant et sa température interne reste constamment identique à la température extérieure  $T = 293$  K. Le volume de la bouteille est constant :  $V = 0,25$  m<sup>3</sup> et la densité de particules initiale  $n^*(0) = n_0^*$  est très supérieure à celle contenue dans l'air extérieur.

- On raisonne sur une durée  $\Delta t$  de quelques secondes, à partir de l'état initial. Montrer que la quantité  $q_0$  de particules passant par la fuite durant  $\Delta t$  est proportionnelle à la vitesse quadratique moyenne  $v^*$ , à la densité  $n_0^*$  et à la section  $S$  :  $q_0 = \frac{n_0^* S}{6} v^* \Delta t$ .
- Initialement, l'enceinte contient  $N_0$  molécules. On raisonne sur un intervalle de temps au cours duquel la densité de particules à l'intérieur reste très supérieure à ce qu'elle vaut à l'extérieur. Etablir une équation différentielle liant  $\frac{dN}{dt}$  et  $N(t)$ , nombre de particules contenues à l'instant  $t$ .
- Quel est le portrait de phase correspondant à l'équation obtenue ?
- Resoudre l'équation précédente et en déduire une valeur de  $S$ . La masse molaire du gaz dans la bouteille est  $M = 3,2 \cdot 10^{-2}$  kg · mol<sup>-1</sup>.

*Donnée* : constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,314$  J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>.

### \*\* Exercice N°4—

On a une barre de nickel avec des impuretés de cuivre et de cadmium. On souhaite éliminer les impuretés par électrolyse.

- Le nickel est situé sur la quatrième ligne et la dixième colonne de la classification périodique. À quels degrés d'oxydation peut-on s'attendre ?
- L'anode est la barre de nickel à purifier, contenant également du cuivre et du cadmium. La cathode est une électrode de nickel pur. Le tout est plongé dans une solution contenant du sulfate de sodium.
  - Faire un schéma du montage en indiquant l'anode, la cathode et le sens du courant.
  - En supposant que les couples concernés constituent des systèmes rapides, tracer les courbes intensité-potentiel pour chacune des électrodes. Que se passe-t-il à l'anode ? à la cathode ?
  - Comment doit-on choisir la tension aux bornes d'un générateur ?

*Données* : Potentiels standard de quelques couples, à 298 K :

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} \quad E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$$

### \* Exercice N°5—

On donne les potentiels standard suivants :

$$E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}(\text{gaz})) = E_1^0 = 0,98 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^0(\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2) = E_2^0 = 0,94 \text{ V}$$

On veut montrer que l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est peu stable en solution aqueuse. Pour cela, écrivez l'équation de la réaction qui se produit et calculez sa constante.

### Réponses

#### Exercice N°1—

- $\sigma = 10^9$  S m<sup>-1</sup>
- $T(x) = T_e + \frac{I^2}{2\sigma \ell^2 e h} \left[ 1 - \frac{\cosh(kx)}{\cosh(kL/2)} \right]$  où  $k = \sqrt{\frac{2h}{Ke}}$
- $\Delta T_{\max} = \frac{I^2}{2\sigma \ell^2 e h} \times \left[ 1 - \frac{1}{\cosh(kL/2)} \right]$

#### Exercice N°2—

- a.  $\mu = \frac{pM_0}{RT}$
- b.  $\frac{d\mu}{dz} = -\mu g \Rightarrow p = p_0 \exp\left(-\frac{M_0 g z}{RT}\right)$

#### Exercice N°3—

- $\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau} N$  avec  $\tau = \frac{6V}{5g^*}$
- Doite décroissante.
- $v^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 478 \text{ m.s}^{-1} \Rightarrow S = \frac{10 \Delta T v^*}{3V} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ S}^2$

#### Exercice N°4—

- Degrés d'oxydation : +2

2. b. A l'anode :  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$  et à la cathode :  $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

#### Exercice N°5—

$3\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  de constante  $K^0 = 21,5$