

DS

TSI2

Physique-Chimie

4h

29 novembre 2024

Ce sujet est en quatre parties indépendantes.

I. Optimisation thermique d'une pièce (CCINP TSI 2017)

II. Machine frigorifique à compression de vapeur (CCS TSI 2020)

III. Etude des matériaux composant les cages de hockey (CCINP TSI 2020)

IV. Autour des dérivés halogénés (Banque PT 2016)

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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
 - *Ne pas utiliser de correcteur.*
 - *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*
-

Les calculatrices sont interdites
--

Partie I - Optimisation thermique d'une pièce

Données

Surface au sol : 80 m^2 ; largeur : $10,0 \text{ m}$; longueur : $8,0 \text{ m}$; hauteur sous plafond : $3,0 \text{ m}$

Tous les murs donnent sur l'extérieur

Température intérieure : $T_0 = 20,0^\circ\text{C}$, supposée uniforme

Température extérieure : $T_1 = 5,0^\circ\text{C}$, supposée uniforme

Surface vitrée : deux baies vitrées de $6,0 \text{ m}^2$ chacune

Épaisseur de verre : $e = 4,0 \text{ mm}$

Conductivités thermiques (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) :

$$\lambda_v = 1,0; \quad \lambda_{air} = \frac{1}{3} 10^{-1} \approx 0,033; \quad \lambda_{ar} = 0,020 = \frac{1}{5} 10^{-1}$$

Capacité thermique de la pièce : $C = 3,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Puissance développée par la pompe à chaleur : $P = 300 \text{ W}$

Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(H) = 1,0$; $M(C) = 12,0$; $M(O) = 16,0$

Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$

Masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,80 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Aides au calcul

$$46/11 \approx 4,2$$

$$11/46 \approx 0,24$$

$$5,0/46 \approx 0,11$$

$$46/5,0 \approx 9,2$$

$$52/3 \approx 17$$

$$3/52 \approx 5,8 \cdot 10^{-2}$$

$$52 \times 3 \approx 1,6 \cdot 10^2$$

$$\ln(3/2) \approx 0,41$$

I.1. Intérêt d'un double vitrage

Parmi les différents éléments constitutifs d'une habitation, les fenêtres jouent un rôle important dans le comportement thermique de l'habitation.

On cherche ici à montrer l'intérêt d'utiliser un double vitrage en commençant par étudier l'effet d'un simple vitrage.

On s'intéresse d'abord à un simple vitrage. On considère une paroi vitrée de surface S , d'épaisseur e , homogène, de conductivité thermique λ_v , constante et uniforme dans la paroi (voir **figure 1**).

On ne tient compte que des transferts thermiques par conduction. On considère la conduction comme unidimensionnelle selon $\vec{e}_x$ et en régime stationnaire. Ainsi, les grandeurs ne dépendent que de x .

On note $\Phi(x)$ le flux thermique à travers une surface S constante et $j_{th}(x)$ la densité surfacique de flux thermique.

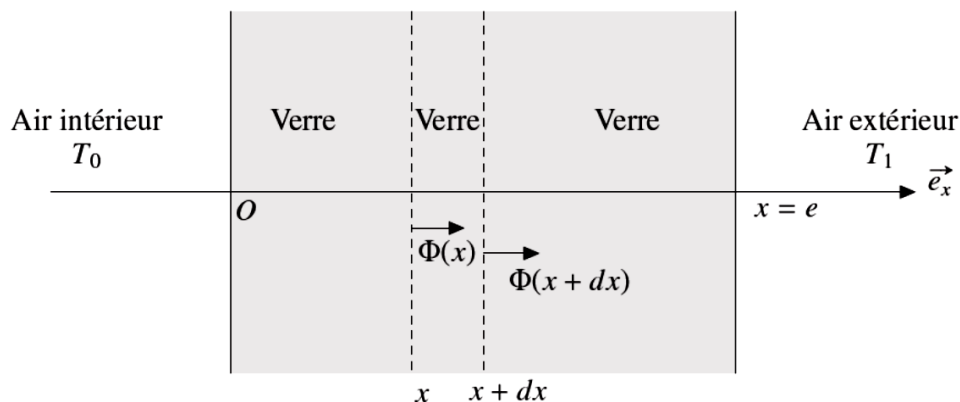


Figure 1 – Simple vitrage

- Q1.** Rappeler la loi de Fourier tridimensionnelle, qui régit le transfert thermique par conduction, ainsi que sa simplification dans le cas unidimensionnel selon $\vec{e}_x$.
- Q2.** Donner la relation entre $\Phi(x)$ et $j_{th}(x)$.
Donner l'unité dans le Système International de $\Phi(x)$.
- Q3.** On rappelle que l'on se place en régime stationnaire. Justifier que le flux thermique est alors le même à travers toutes les sections de la paroi.
- Q4.** En déduire que la température varie suivant une fonction affine de la position x à travers la paroi vitrée.
- Q5.** Déterminer cette fonction affine en fonction de T_0 , température à l'intérieur de la pièce et de T_1 , température à l'extérieur de la pièce.
- Q6.** Tracer l'allure de la courbe représentative de $T(x)$ pour $x \in [-e, 2e]$.

Dans le cas présent, on peut définir la résistance thermique R_{th} d'une paroi de surface S (exemple : vitre, mur, ...) par la relation $R_{th} = \frac{\Delta T}{\Phi}$, avec ΔT la différence de température entre les deux extrémités de la paroi et Φ le flux thermique à travers la surface S de la paroi.

- Q7.** R_{th} étant définie positivement, donner l'expression de R_{th} pour la paroi vitrée de surface S en fonction de e , λ_v et S .
- Q8.** Faire l'application numérique avec les valeurs proposées dans les données pour une baie vitrée en simple vitrage.

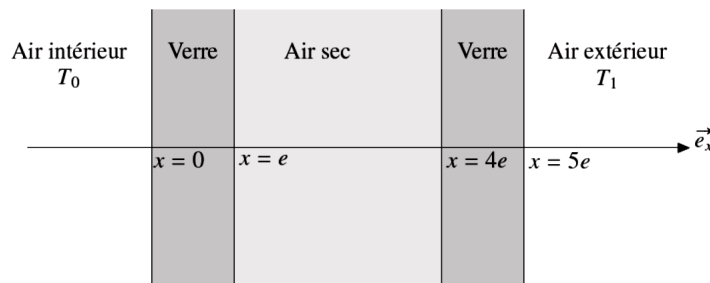


Figure 2 – Double vitrage

On considère désormais une baie vitrée de même surface mais en double vitrage. Elle est composée de deux parois vitrées identiques de surface S , d'épaisseur e , homogènes, de conductivité thermique λ_v , séparées par une couche d'air sec homogène, de surface S , d'épaisseur $3e$ et de conductivité thermique λ_{air} (voir **figure 2**).

On considère à nouveau qu'il n'y a que des transferts thermiques par conduction, sans mouvement fluide dans la couche d'air sec.

Comme en **Q3**, le flux, noté ici Φ' , est le même à travers toutes les sections de la paroi entre $x = 0$ et $x = 5e$.

On note R_{tot} la résistance thermique totale de la paroi.

- Q9.** Quelle analogie peut-on faire avec les résistances électriques ?

- Q10.** Exprimer R_{tot} pour la paroi double vitrage en fonction de S , e , λ_{air} et λ_v .

- Q11.** Calculer numériquement R_{tot} pour une baie vitrée en double vitrage. Commenter.

Afin d'améliorer l'isolation thermique, il existe des fenêtres double vitrage à lame d'argon, de conductivité thermique λ_{ar} . L'isotope majoritaire de l'argon sur Terre est l'isotope $^{40}_{18}\text{Ar}$.

- Q12.** Donner la composition de l'atome d'argon $^{40}_{18}\text{Ar}$. est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, fournir le

- Q13.** la configuration électronique de l'argon dans son état fondamental nombre d'électrons de valence

- Q14.** En déduire sa position dans la classification périodique des éléments (numéros de ligne et colonne).

- Q15.** À quelle famille appartient-il ?

- Q16.** Calculer numériquement la résistance thermique R_{tot} pour une baie vitrée double vitrage à lame d'argon.

- Q17.** Comparer les résistances thermiques des trois types de parois vitrées évoqués dans ce sujet. Commenter.

I.2. Utilisation d'une pompe à chaleur

Un autre point important dans une maison est la qualité des appareils de chauffage. On s'intéresse ici à l'étude du fonctionnement d'une pompe à chaleur et de son efficacité.

L'intérieur de la maison est chauffé grâce à une pompe à chaleur cyclique ditherme, ce qui permet notamment de compenser les pertes thermiques de la maison.

L'intérieur de la maison tient lieu de source chaude à la température T_0 et l'extérieur de la maison tient lieu de source froide à la température T_1 .

Le système considéré est alors le fluide caloporteur contenu dans la pompe à chaleur. Les transformations qu'il subit sont supposées réversibles.

On suppose pour le moment qu'il n'y a aucune perte thermique entre la maison et l'extérieur.

Q18. Faire un schéma de principe de la pompe à chaleur en représentant le système fluide, la source chaude, la source froide, le travail W fourni au fluide par le moteur de la pompe à chaleur et les transferts thermiques Q_C et Q_F , reçus algébriquement par le fluide de la part, respectivement, de la source chaude et de la source froide. On précisera le signe de ces transferts algébriques.

Q19. L'efficacité ε d'une pompe à chaleur est donnée par le rapport $\varepsilon = \frac{-Q_C}{W}$. Justifier cette expression.

Q20. En appliquant les deux principes de la thermodynamique au fluide, exprimer l'efficacité de la pompe à chaleur en fonction de T_0 et T_1 . Calculer numériquement ε .

Le système pris en compte maintenant est l'air contenu à l'intérieur de la maison. On ne considère comme échanges d'énergie que le transfert thermique Q_C apporté par la pompe à chaleur et le transfert thermique Q' dû aux déperditions d'énergies.

On ne considère plus le régime comme stationnaire. On cherche ici à évaluer les pertes thermiques.

On note $\delta Q' = -aC(T - T_1)dt$ le transfert thermique algébrique et élémentaire avec l'extérieur pendant dt , avec C la capacité thermique de la pièce et a une constante positive. La température de la pièce étant initialement T_0 , la pompe est arrêtée. La pièce se refroidit et la température tombe à $T_f = 15^\circ\text{C}$ au bout de 3 heures.

Q21. Commenter le signe de $\delta Q'$. Qui reçoit effectivement ce transfert thermique ?

Q22. Déterminer l'unité de a .

Q23. En faisant un bilan énergétique sur l'intérieur de la maison, la pompe à chaleur étant éteinte, montrer qu'on obtient une équation différentielle du premier ordre sur la température de la forme

$$\frac{dT(t)}{dt} + aT(t) = B \quad (1)$$

avec B une constante à déterminer.

Q24. Résoudre cette équation pour exprimer l'évolution de $T(t)$.

Q25. En déduire l'expression de a . Faire l'application numérique.

Pour la suite, on prendra $a = 10^{-3}$ USI.

Une fois la température T_f atteinte, on met de nouveau en marche la pompe à chaleur.

Q26. Donner la relation liant la puissance P développée par le moteur de la pompe au travail δW fourni par celui-ci pendant une durée dt .

Q27. Déterminer la nouvelle équation différentielle portant sur $T(t)$.

On ne cherchera pas à résoudre cette équation différentielle.

Partie II

Machine frigorifique à compression de vapeur

On considère une machine frigorifique constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, dans lesquels circule un fluide frigorigène R134a.

Q 8. Sur un schéma de principe, identifier les différents transferts énergétiques qui interviennent au sein de la machine entre les différents éléments schématisés figure 2 et donner leur signe.

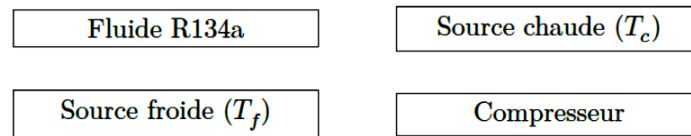


Figure 2

Q 9. Quel est le rôle du condenseur et au contact de quel élément de la figure 2 doit-il être mis ?

Q 10. Quel est le rôle de l'évaporateur et au contact de quel élément doit-il être mis ?

Q 11. Définir le coefficient de performance (COP) de cette machine puis exprimer le coefficient de performance de la machine de Carnot correspondante.

Pour toute la suite, on néglige toute variation d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique. De plus, on suppose un régime d'écoulement permanent au débit massique $D_m = 0,2 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour simplifier, on considère la compression adiabatique et réversible. Le détendeur D, calorifugé et sans parties mobiles, permet une chute de pression. L'évaporateur EV et le condenseur CD sont des échangeurs thermiques isobares. Les notations des états du fluide sont précisées sur la figure 3.

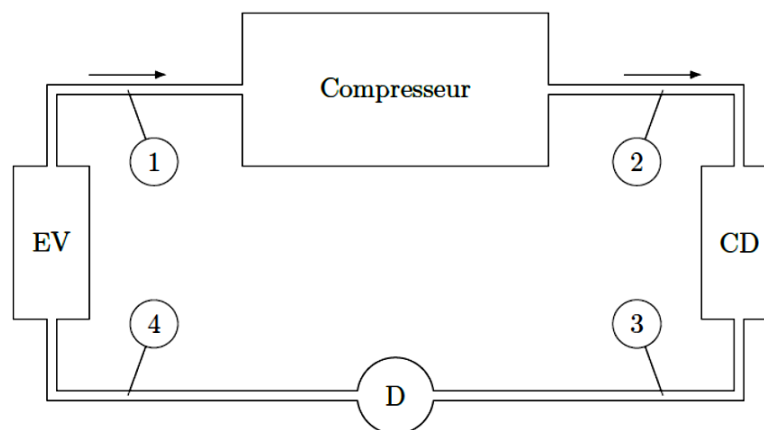


Figure 3

Q 12. Établir le premier principe pour un kilogramme de fluide frigorifique en écoulement stationnaire unidimensionnel dans un système à une entrée et une sortie. On notera h l'enthalpie massique, w_i le travail indiqué massique reçu de la part des parties mobiles de la machine et q le transfert thermique massique reçu.

Q 13. Montrer que le fluide subit une détente isenthalpique dans D.

La figure A du document réponse (à rendre avec la copie) représente l'allure du cycle décrit par le fluide dans le diagramme dit « des frigoristes » enthalpie massique h (en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) en abscisse, pression P (en bar) en ordonnée, avec échelle logarithmique. Aucune connaissance préalable de ce diagramme n'est requise.

Seul le point 1, à l'entrée du compresseur, est mentionné sur ce diagramme.

Q 14. En repérant la courbe de saturation et les abaques de température, noter sur le diagramme les domaines où le fluide est à l'état liquide, vapeur sèche et vapeur-humide (ou mélange liquide-vapeur)

Q 15. Dans quel sens est parcouru le cycle ? Lorsqu'un cycle est parcouru dans le sens trigonométrique sur un diagramme de Clapeyron, la quantité de chaleur reçue par cycle est négative et donc fournie à l'extérieur. En est-il de même sur ce cycle dans le diagramme des frigoristes ? sur tout cycle ?

Q 16. Quelle est la forme des isothermes à l'intérieur de la courbe de saturation ? Justifier.

Q 17. Quelle est la forme des isothermes dans le domaine de la vapeur sèche ? Justifier lorsque l'on peut assimiler la vapeur sèche à un gaz parfait.

Q 18. Porter le numéro de chaque état du fluide (2, 3 et 4) dans chaque case prévue.

Q 19. Noter sur le diagramme, pour chacune des quatre transformations, la nature de la transformation et l'organe (compresseur, condenseur, détendeur, évaporateur) traversé par le fluide.

Q 20. Compléter le tableau du document réponse en s'aidant du diagramme.

Q 21. Exprimer, puis calculer, le travail massique indiqué w_{ic} reçu par le fluide dans le compresseur.

Q 22. Exprimer, puis calculer, le transfert thermique massique q_f reçu par le fluide dans l'évaporateur.

Q 23. En utilisant le débit massique, exprimer puis calculer la puissance frigorifique P_f de cette machine.

Q 24. Exprimer, puis calculer, le coefficient de performance de cette installation frigorifique. Le comparer au coefficient de performance de la machine de Carnot correspondante et interpréter la différence observée.

Q 25. On souhaite améliorer la puissance frigorifique de 5 % en sous-refroidissant jusqu'à T'_3 le fluide lors de la condensation isobare. En déduire h'_3 et placer le point 3' sur le diagramme. En déduire T'_3 et la valeur du sous-refroidissement ΔT .

Les fluides utilisés dans les systèmes précédents sont malheureusement des gaz à effet de serre, qui contribuent au réchauffement climatique. Des recherches sont menées pour tenter de trouver de nouveaux gaz frigorifiques moins polluants. Parallèlement, de nouvelles technologies sont à l'étude, pour réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique, tout en ayant un impact environnemental faible.

Partie III

Etude des matériaux composant les cages de hockey

Les cages de hockey sont dotées de tiges en acier. Ce matériau est utilisé car les tiges de ces cages peuvent subir des impacts de palets à très hautes vitesses.

Document 2 - Le fer et ses propriétés

L'examen des propriétés du fer, qui est un métal gris, révèle qu'il n'est pas mécaniquement très performant.

Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. De plus, il est très peu résistant à la corrosion. Le fer pur existe sous différentes formes parmi lesquelles le fer α , qui est la forme stable à température ambiante et présente une structure cubique centrée et le fer γ , forme stable à température élevée et qui présente une structure cubique faces centrées. Le fer α a une masse volumique de $7,9 \text{ g cm}^{-3}$ alors que celle du fer γ est de $7,6 \text{ g cm}^{-3}$.

Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en insérant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Les aciers, par exemple, sont des alliages d'insertion fer-carbone. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une forte résistance aux chocs et à la déformation. Ils sont de plus recyclables.

Document 3 - Les alliages

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage.

Les alliages d'insertion sont obtenus en insérant des atomes dans les sites interstitiels de la structure cristallographique d'un métal. Dans des structures compactes, seuls des atomes de petits rayons tels que le carbone ($r = 77 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) peuvent occuper les interstices.

Source : *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète (édition Dunod 2013)

Données 1

Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau : $K_{S1} = 10^{-15}$ à 25°C

Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans l'eau : $K_{S2} = 10^{-37}$ à 25°C

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C

Q21. Le fer peut passer de la forme fer α à la forme fer γ . Quel nom donne-t-on à ce type de transformation ?

L'austénite est un alliage dans lequel le fer peut adopter une structure de type cubique à faces centrées.

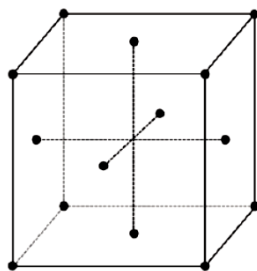


Figure 4 - Exemple de structure cubique à faces centrées.

Les points noirs représentent les centres des atomes de fer. La longueur de l'arête du cube (ou paramètre de maille) est notée a

Q22. À l'aide de la **figure 4**, déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté N .

Q23. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille a vaut $3,7 \cdot 10^{-10}$ m.

Q24. Sachant que les sphères figurant les atomes sont en contact suivant la diagonale d'une face de la maille, vérifier que le rayon d'un atome de fer γ est d'environ $1,3 \cdot 10^{-10}$ m.

Q25. Reproduire la structure cubique à faces centrées sur votre copie. À l'aide de croix rouges, indiquer la position des sites octaédriques.

Q26. Quel doit-être le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage ?

Q27. Comparer cette valeur au rayon d'un atome de carbone. Quel peut être l'effet de l'insertion d'un atome de carbone dans la maille ?

Partie IV

Autour des dérivés halogénés

Des matières plastiques (*PVC*) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane CH_2Cl_2 , chloroforme $CHCl_3$) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent dans des corps simples sous forme d'ions halogénure (ions chlorure Cl^- dans le sel de table, ions fluorure F^- dans le dentifrice) ou de dihalogènes.

1. QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGENES

Le brome *Br* est situé dans la 4^{ème} période de la classification périodique des éléments, dans la 17^{ème} colonne, au-dessous du chlore *Cl* et au-dessus de l'iode *I*.

- Q1.** la configuration électronique fondamentale de l'iode est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$, fournir le nombre d'électrons de valence
- Q2.** A partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes Cl_2 , Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
- Q3.** A l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$Cl_{2(aq)}$	$Br_{2(aq)}$	$I_{2(aq)}$ (sous forme d'ions $I_{3(aq)}^-$ en présence d'ions iodure $I_{(aq)}^-$)
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
	$(K^+ + Cl^-)_{(aq)}$	$(K^+ + Br^-)_{(aq)}$	$(K^+ + I^-)_{(aq)}$
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

- Q4.** Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :
- dichlore Cl_2
 - Acide hypochloreux $ClOH$
 - Ion triiodure I_3^-

Donnée : Numéro atomique de l'oxygène *O* $Z = 8$

A 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.

- Q5.** Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.

2. SUIVI CINÉTIQUE DE LA DÉCOLORATION DE L'ÉRYTHROSINE B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(aq)}/\text{Cl}^-_{(aq)}) = 0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}) = 0,08 \text{ V}$$

2.1. Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale $(\text{Na}^+ + \text{ClO}^-)_{aq}$ dans une fiole jaugée de volume $V_F = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A un volume $V_E = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium $(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{aq}$ à 15% en masse et $5,0 \text{ mL}$ d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$ à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{aq}$ de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

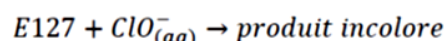
- Q6.** Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et les ions iodure $\text{I}^-_{(aq)}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- Q7.** Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode $\text{I}_{2(aq)}$ par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- Q8.** Sachant que les ions iodure et l'acide éthanóïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

2.2. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution n°	①	②	③	④
Solution d'hypochlorite de sodium commerciale	3,0 mL	6,0 mL	9,0 mL	12,0 mL
Eau distillée	17,0 mL	14,0 mL	11,0 mL	8,0 mL

A chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps $10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm , longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :

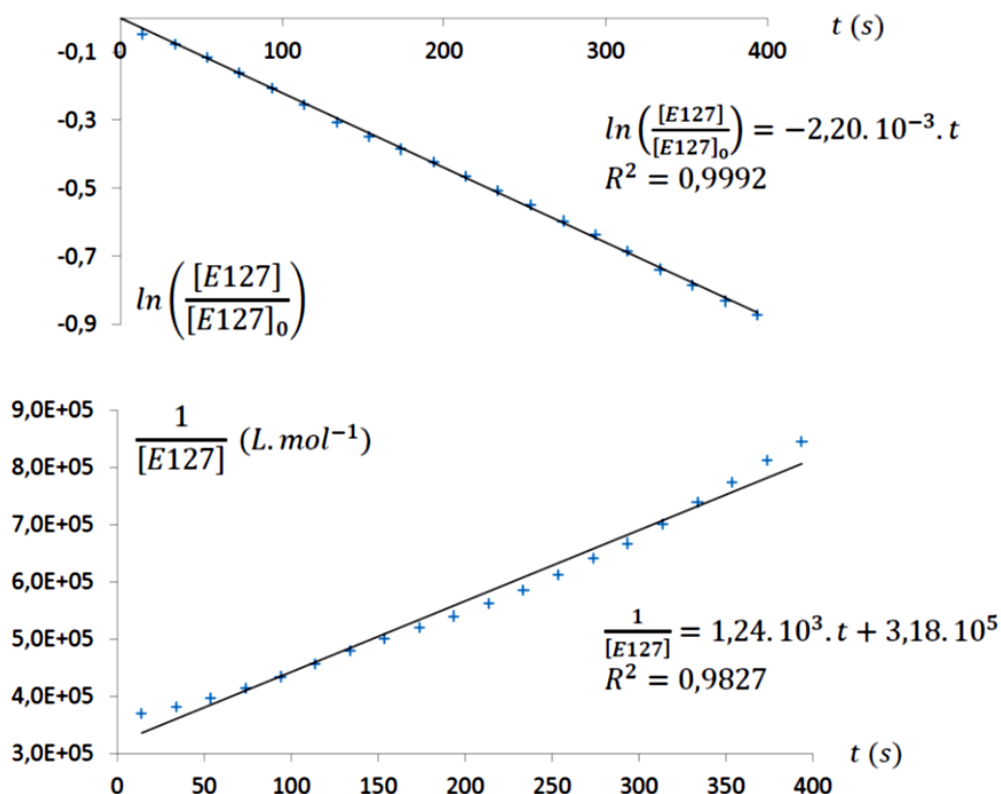


Connaissant le coefficient d'absorption molaire ε de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ($\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

- Q9.** En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.
- Q10.** Dans l'hypothèse où α est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
- Q11.** Dans l'hypothèse où α est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.



- Q12.** A partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution ①, déterminer la valeur probable de α . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente $k_{app}^{①}$ à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations ①, ②, ③ et ④.

Solution	①	②	③	④
$[ClO^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app} \text{ (unité S.I.)}$	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite $[ClO^-]_0$ égale à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, la constante de vitesse apparente k_{app} serait égale à $2,75 \cdot 10^{-3}$ unités S.I..

- Q13.** Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K, en précisant l'unité choisie.

Aides au calcul

$$\sin(20^\circ) \cong 0,34$$

$$\cos(20^\circ) \cong 0,94$$

$$\frac{68}{250} \cong 0,27$$

$$\frac{250}{6,8} \cong 37$$

$$\frac{200}{8} = 25$$

$$\sqrt[2]{\frac{2,24 \times 10^{-21}}{45,6}} \cong 7,0 \times 10^{-12}$$

$$\sqrt[3]{\frac{2,24 \times 10^{-21}}{45,6}} \cong 3,7 \times 10^{-8}$$

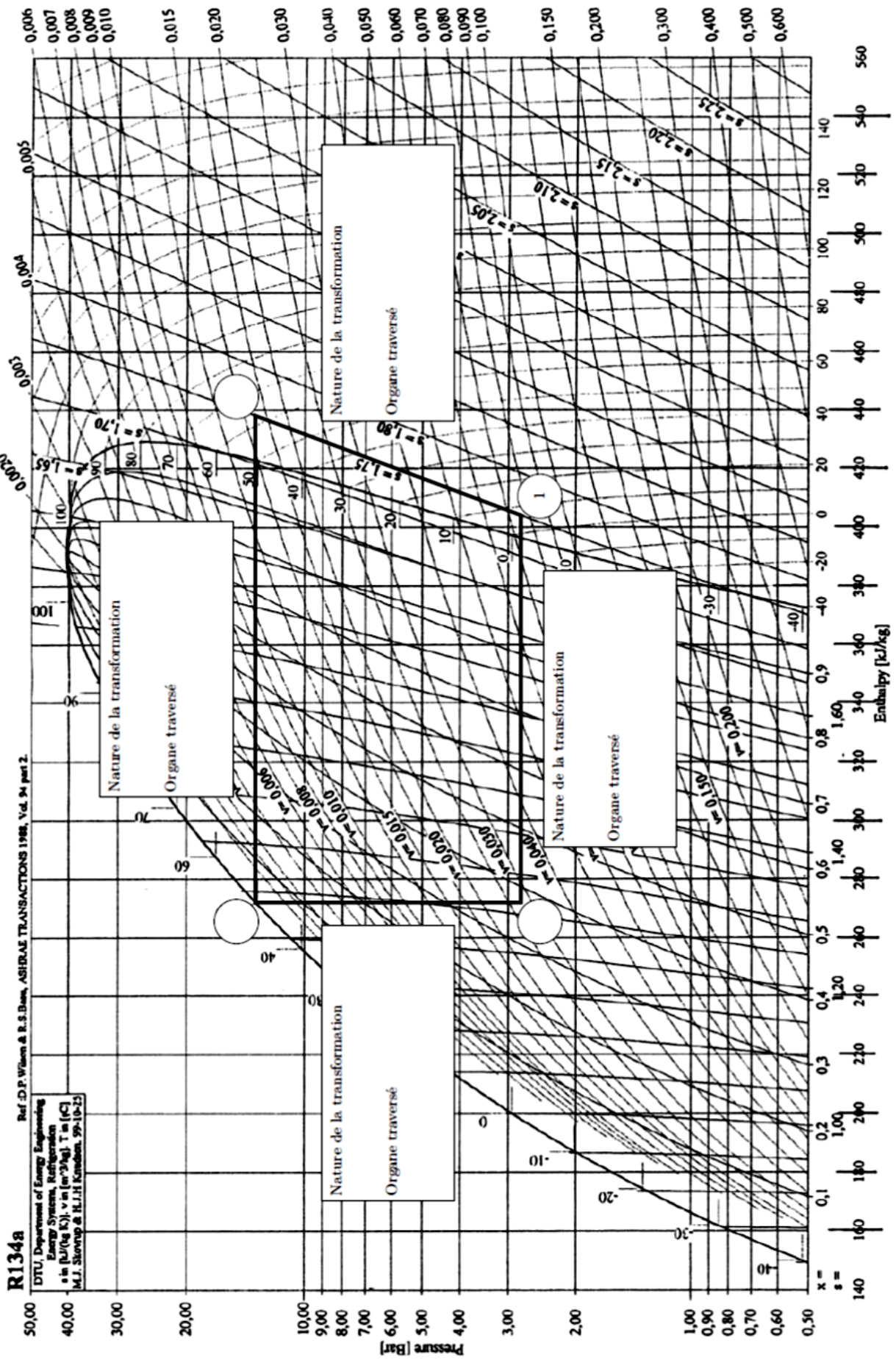
$$\frac{3,7}{\sqrt{2}} \cong 2,6$$

$$3,7 \times \sqrt{2} \cong 5,2$$

$$\frac{56}{8,3 \times 2000} \cong 3,4 \times 10^{-3}$$

$$e^{-3,4} \cong 0,033$$

$$e^{1,5} \cong 4,5$$



Question 20

État du fluide	1	2	3	4
Pression (bar)				
Température (°C)				
Enthalpie massique ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
Titre en vapeur				

Correction DS 3

Partie I

Optimisation thermique d'une pièce

I.1. Intérêt d'un double vitrage

Q1. Loi de Fourier $\vec{j}_{th} = -\lambda_v \overrightarrow{\text{grad}}(T)$, avec $\vec{j}_{th}$ le vecteur densité surfacique de flux thermique en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ et λ la conductivité thermique en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Dans le cas unidimensionnel présenté ici, la température ne dépend que de x , d'où $j_{th} = -\lambda_v \frac{dT}{dx}$.

Q2. Par définition $\Phi(x)$ est le flux du vecteur densité de courant thermique à travers une surface d'où $\Phi(x) = \iint \vec{j}_{th}(x) \cdot d\vec{S} = j_{th}(x)S$. $\Phi(x)$ s'exprime en Watts.

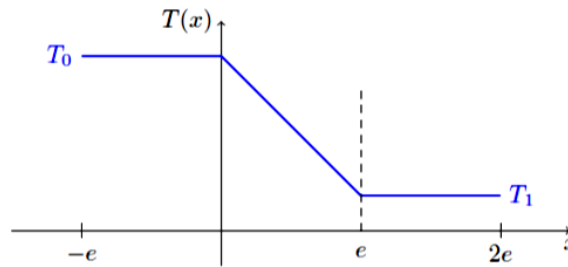
Q3. En régime stationnaire l'équation locale de conservation de l'énergie thermique conduit à $\text{div}(\vec{j}_{th}) = 0$ ce qui signifie que le vecteur densité de courant est à flux conservatif et donc le flux thermique est le même à travers toutes les sections de la paroi.

Autre démonstration : On applique le premier principe sur une tranche de la paroi d'épaisseur dx . En régime stationnaire l'énergie interne ne varie pas d'où $\Phi(x) - \Phi(x + dx) = 0$ et ainsi $\Phi(x) = \text{cste}$.

Q4. Nous avons vu que $\Phi(x) = j_{th}(x)S$, or $j_{th}(x) = -\lambda_v \frac{dT}{dx}$. Ainsi $\frac{dT}{dx} = \text{cste}$, et par intégration $T(x) = Ax + B$.

Q5. À l'aide des conditions limites $T(x=0) = T_0$ et $T(x=e) = T_1$, nous obtenons que $T(x) = \frac{T_1 - T_0}{e}x + T_0$.

Q6.



Q7. D'après les questions précédentes $\Phi = j_{th}S = -\lambda_v S \frac{T_1 - T_0}{e}$, d'où $R_{th} = \frac{e}{\lambda_v S}$.

Q8. $R_{th} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 6,0} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$.

Q9. Dans l'analogie électrique, le flux thermique Φ est associé à l'intensité I , la différence de température ΔT est associée à la tension U . Ici les trois résistances thermiques sont parcourues par le même flux, ce qui correspond à une association en série. Finalement $R_{tot} = 2R_v + R_{air}$.

Q10. Nous avons vu que $R_v = \frac{e}{\lambda_v S}$, ainsi $R_{air} = \frac{3e}{\lambda_{air} S}$, d'où $R_{tot} = \frac{e}{S} \left(\frac{2}{\lambda_v} + \frac{3}{\lambda_{air}} \right)$.

Q11. $R_{tot} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{6} \left(\frac{2}{1,0} + \frac{9}{10^{-1}} \right) = \left(\frac{4}{3} + 60 \right) \cdot 10^{-3} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$. La résistance thermique augmente ce qui signifie que pour un même écart de température, le flux thermique sera plus faible dans le cas d'un double vitrage que dans le cas d'un simple vitrage. Le double vitrage est donc plus efficace.

Q12. L'argon ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ est composé de 18 protons, 18 électrons, et de $40 - 18 = 22$ neutrons.

Q13. À l'aide des règles de Hund, Pauli et Klechkowski, nous avons la configuration électronique suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Q14. L'argon est donc situé dans la 3^{ème} ligne (nombre quantique principal le plus grand) et dans la dernière colonne, c'est à dire la 18^{ème} colonne.

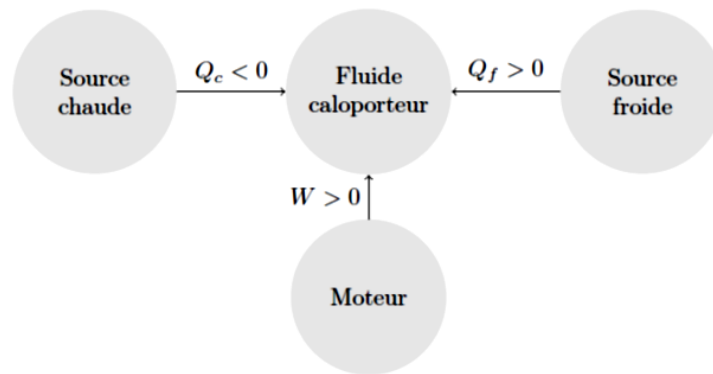
Q15. Il appartient à la famille des gaz nobles.

Q16. Dans ce cas $R_{tot} = \frac{e}{S} \left(\frac{2}{\lambda_v} + \frac{3}{\lambda_{ar}} \right) = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{6} \left(\frac{2}{1,0} + \frac{15}{10^{-1}} \right) = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$.

Q17. Nous avons donc $R_{tot,ar} > R_{tot,air} > R_{th}$. La présence d'Argon permet donc d'améliorer d'un facteur 150 la résistance thermique d'un simple vitrage et quasiment d'un facteur 2 un double vitrage classique.

I.2. Utilisation d'une pompe à chaleur

Q18.



Q19. Lors du fonctionnement de la pompe à chaleur, la grandeur d'intérêt pour l'utilisateur est le transfert thermique reçu par la source chaude, c'est à dire $-Q_c$, alors que la grandeur que l'on doit fournir à la pompe à chaleur, qui nous coûte, est le travail du moteur W , ainsi $\epsilon = \frac{-Q_c}{W}$.

Q20. Sur le cycle le premier principe conduit à $\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f$ et le second principe à $\Delta S = 0 = S_c + S_e$ avec $S_c = 0$ car les évolutions sont supposées réversibles et $S_e = \frac{Q_c}{T_0} + \frac{Q_f}{T_1}$.

Ainsi en utilisant ces deux relations, nous obtenons que $\epsilon = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{T_0}{T_0 - T_1} = \frac{293}{15} \approx \frac{300}{15} = 20$.

Q21. La température de l'air de la pièce T est supérieur à la température de l'air extérieur T_1 , ainsi $\delta Q' < 0$ car a est également positif. $\delta Q'$ étant négatif c'est l'air extérieur qui reçoit un transfert thermique depuis la pièce.

Q22. $\delta Q'$ s'exprime en J , C en $J.K^{-1}$, ainsi a s'exprime en s^{-1} .

Q23. On applique le premier principe entre t et $t + dt$ à l'air de la pièce, ainsi $dU = \delta Q'$ (La transformation étant isochore le travail des forces de pression est nul). Or pour un gaz parfait $dU = C(T(t+dt) - T(t)) = C \frac{dT}{dt} dt$, ainsi $\frac{dT}{dt} = -a(T - T_1)$.

Nous obtenons alors l'équation différentielle suivante $\frac{dT}{dt} + aT(t) = B$ avec $B = aT_1$.

Remarque : on retrouve bien l'homogénéité de a en s^{-1} .

Q24. La solution d'une équation différentielle d'ordre à second membre constant est donc de la forme $T(t) = Ae^{-t/\tau} + T_1$ avec $\tau = 1/a$. À l'aide de la condition initiale $T(t=0) = T_0$, nous obtenons $T(t) = (T_0 - T_1)e^{-at} + T_1$.

Q25. D'après l'énoncé, la température au bout de $t_1 = 3$ h vaut $T_f = 15^\circ C$, ainsi $T(t_1) = T_f = (T_0 - T_1)e^{-at_1} + T_1$, d'où $a = \frac{1}{t_1} \ln \frac{T_0 - T_1}{T_f - T_1} = \frac{1}{3} \ln \frac{15}{10} \approx \frac{0,41}{3} = 0,14 \text{ h}^{-1}$.

Q26. Par définition $P = \frac{\delta W}{dt}$.

Q27. Le premier principe conduit cette fois ci à $C \frac{dT}{dt} dt = -aC(T(t) - T_1)dt - \delta Q_c$. Or $\delta Q_c = -\delta W \epsilon = -P dt \epsilon = -P \frac{T}{T - T_1} dt$.

Nous obtenons finalement $\frac{dT}{dt} + aT - \frac{P}{C} \frac{T}{T - T_1} = aT_1$.

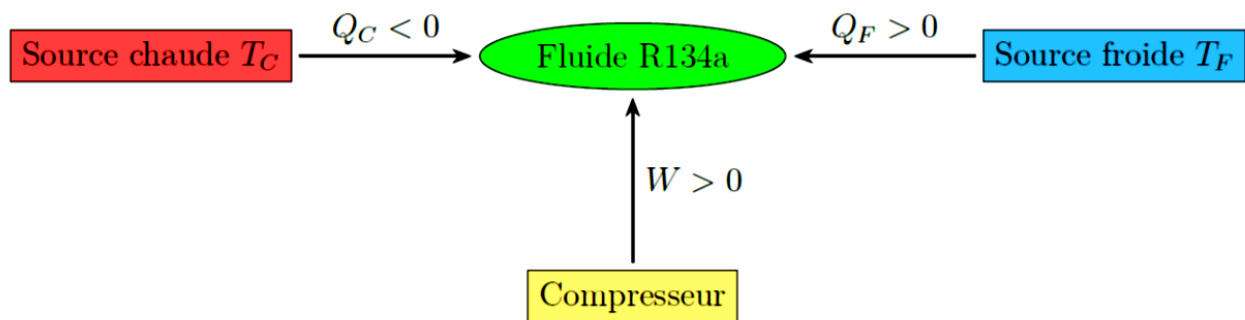
Remarque :

— Si on suppose que $T - T_1$ varie peu, alors on retrouve une équation différentielle d'ordre 1 dont la constante de temps τ a pour expression $\tau = \frac{C(T_{moyen} - T_1)}{aC(T_{moyen} - T_1) - P}$. Cette constante de temps peut être positive (une température d'équilibre peut être atteinte) ou négative (pas de température d'équilibre) selon la puissance du moteur et la capacité de l'air.

— En régime stationnaire, nous avons alors un polynôme du second degré $T^2 - \left(2T_1 + \frac{P}{aC}\right)T + T_1^2 = 0$. Si l'on souhaite que $T_{sta} = T_0$ cela impose que $P = aC \frac{(T_0 - T_1)^2}{T_0}$. On retrouve bien la même expression si l'on fait le raisonnement directement sur les transferts thermiques.

II Machine frigorifique à compression de vapeur

Q8 :



Q9 :

- Le condenseur sert à condenser le fluide caloporteur R134a.
- Il est mis au contact de la source chaude.
- Le fluide cède donc de l'énergie à la source chaude $Q_C < 0$.

Q10 :

- L'évaporateur a pour rôle d'évaporer le fluide caloporteur R134a.
- Il est mis au contact de la source froide.
- Le fluide a besoin de l'énergie prise à la source froide $Q_F > 0$.

Q11 :

$$\text{COP} = \frac{Q_F}{W}$$

- Premier principe : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_C + Q_F$.
- Deuxième principe : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S^{\text{créé}}$.

$$\text{COP} = -\frac{Q_F}{Q_F + Q_C} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

$$\text{COP} = -\frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_F} - \frac{T_C}{Q_F} S^{\text{créée}}}$$

! Si le cycle est réversible (cycle de CARNOT) :

$$S^{\text{créée}} = 0 \Rightarrow \text{COP}_{\text{CARNOT}} = \text{COP}_{\text{max}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Q12 :

Données :

- $\Delta e_C = 0$
- $\Delta e_P = 0$
- Écoulement permanent ($dm_e = dm_s$)
- Compresseur adiabatique et réversible : $s_1 = s_2$
- Le détendeur D ($\omega = 0, q = 0$)
- L'EV et le CD : $P_1 = P_4$ et $P_2 = P_3$

Le fluide à l'intérieur de Σ peut échanger avec l'extérieur de l'énergie sous forme :

- d'un travail des forces de pression.
- d'un travail utile autre que le travail des forces de pression, dû à toute partie mobile dans le système.
- d'une puissance thermique.

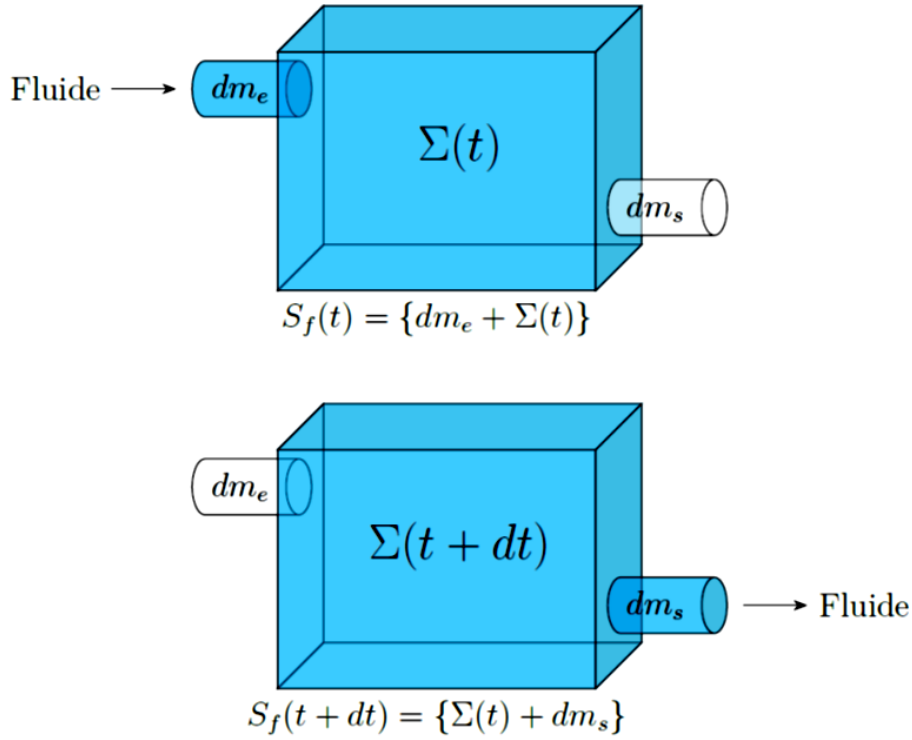
■ Le travail des forces de pression :

$$\begin{aligned}\delta W_{\text{pression}} &= P_e dV_e - P_s dV_s \\ \delta W_{\text{pression}} &= P_e v_e dm_e - P_s v_s dm_s \\ \delta W_{\text{pression}} &= (P_e v_e - P_s v_s) dm\end{aligned}$$

et vue que $\delta W_{\text{pression}} = w_{\text{pression}} dm$

$$w_{\text{pression}} = P_e v_e - P_s v_s \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$$

travail massique des forces de pression.



■ Le travail utile massique :

$$\delta W_u = P_u dt$$

$$w_u dm = P_u dt$$

$$w_u = \frac{P_u}{D_m} \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$$

■ Le transfert thermique massique :

$$\delta Q = P_{th} dt = q dm$$

$$q = \frac{P_{th}}{D_m} \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$$

Pour le système fermé S_f entre t et $t + dt$, le premier principe s'écrit :

$$d(U + E_c + E_p) = \delta W_{\text{pression}} + \delta W_u + \delta Q$$

$$dm(u + e_c + e_p)_e^s = w_{\text{pression}} + w_u dm + q dm$$

$$(u + e_c + e_p)_e^s = P_e v_e - P_s v_s + w_u + q$$

$$(u + e_c + e_p + Pv)_e^s = w_u + q$$

$$(h + e_c + e_p)_e^s = w_u + q : 1^{\text{er}} \text{ principe pour un système ouvert.}$$

! $\Delta e_c = \Delta e_p = 0 \Rightarrow \Delta h = h_s - h_e = w_u + q : \text{CQFD}$

Q13 :

- Il n'y a pas de pièce mobile dans le détendeur :

$$w_{3 \rightarrow 4} = 0 \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$$

- La transformation $3 \rightarrow 4$ est calorifugée :

$$q_{3 \rightarrow 4} = 0 \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$$

Résultat :

$$h_4 - h_3 = w_{3 \rightarrow 4} + q_{3 \rightarrow 4} = 0$$

$$h_4 = h_3$$

La détente $3 \rightarrow 4$ est **isenthalpique**.

Q14 :

Q15 :

Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique. $\Rightarrow$ **cycle récepteur**

Q16 :

L'intérieur de la courbe de saturation correspond au domaine diphasique $L \rightleftharpoons V$, or le changement d'état se fait à $T, P = \text{cte}$, les isothermes sont donc des droites horizontales dans le domaine diphasique

Q17 :

Dans le domaine de la vapeur sèche, la vapeur est considérée comme un gaz parfait.

$$\Delta h = c_p \Delta T$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow h = \text{cte}$$

Les isothermes dans le domaine de la vapeur sèche sont des isenthalpiques, donc des droites verticales.

Q18 :

Voir document réponse figure (1).

Q19 :

Voir document réponse figure (1).

Q20 :

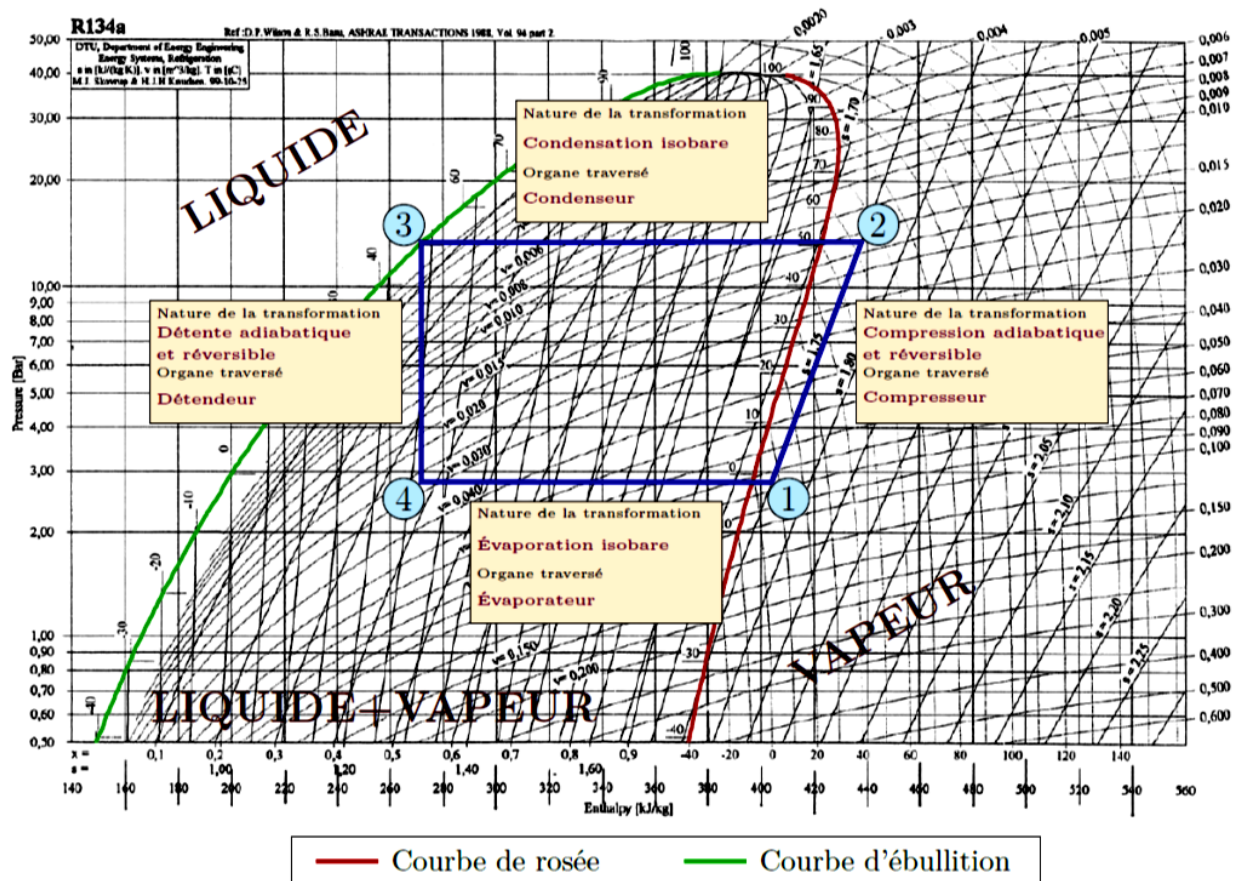


Figure 1: Diagramme enthalpique

État du fluide	1	2	3	4
Pression (bar)	2,8	14	14	2,8
Température (°C)	7	63	50	-2
Enthalpie massique (kJ.kg ⁻¹)	405	438	272	272
Titre en vapeur	1	1	0	0,37

Q21 :

Dans le compresseur ($1 \rightarrow 2$), la transformation est adiabatique ($q_{1 \rightarrow 2} = 0$) :

$$h_2 - h_1 = w_{ic} \simeq 33 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Q22 :

Dans l'évaporateur $4 \rightarrow 1$, il n'y a pas de pièce mobile :

$$w_{iEV} = 0$$

$$h_1 - h_4 = q_f$$

A.N.

$$q_f \simeq 133 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Q23 :

$$P_f = D_m q_f$$

A.N.

$$P_f \simeq 26,6 \text{ kW}$$

Q24 :

$$\text{COP} = \frac{q_f}{w_{\text{ic}}} = 4,$$

On n'a pas les températures extrêmes pour qu'on puisse faire une comparaison avec le coefficient de performance de la machine de CARNOT.

Q25 :

Augmenter la puissance frigorifique de 5% signifie que :

$$q'_f = h_1 - h'_4 = q_f + \frac{q_f}{20} = 142 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

et comme la transformation $3 \rightarrow 4$ est isenthalpique

$$h'_3 = h'_4 = 265,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$T'_3 = 44^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T'_3 - T_3 = -6^\circ\text{C}$$

III Étude des matériaux composant les cages de hockey

Q21 :

Ce type de transformation est appelée allotropie.

Q22 :

Nombre d'atomes de fer par maille (multiplicité) :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes/maille}$$

Q23 :

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{maille}}} = \frac{NM(\text{Fe})}{N_A V_{\text{maille}}} = \frac{NM(\text{Fe})}{N_A a^3}$$
$$\Rightarrow a(\text{Fe}_\gamma) = \left(\frac{NM(\text{Fe})}{N_A \rho(\text{Fe}_\gamma)} \right)^{\frac{1}{3}} = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

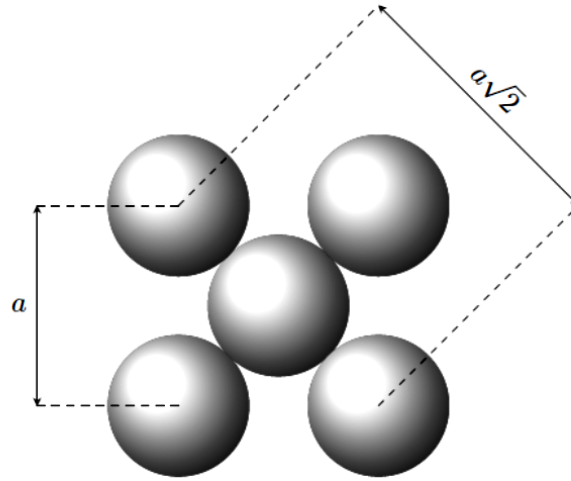
$$\text{avec } \begin{cases} N = 4 \text{ atomes/maille} \\ M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol} \\ N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ \rho(\text{Fe}_\gamma) = 7,6 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 \end{cases}$$

Q24 :

Le contact entre atomes se fait sur la diagonale d'une face :

$$4r = a\sqrt{2}$$

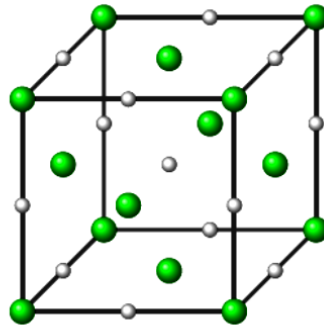
$$r_\gamma = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$



Q25 :

Un site octaédrique est une cavité située au centre d'un octaédre régulier défini par 6 atomes au contact.

- Un site octa au centre du cube.
- Un site au centre de chaque arête.



$$N = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4 \text{ site octa/maille}$$

Q26 :

Soit r_0 le rayon du site octa, et r le rayon de l'atome.

$$a = 2r_0 + 2r \quad \text{avec } a\sqrt{2} = 4r \text{ (contact minimal)}$$

$$\Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r = \frac{2}{\sqrt{2}} - r = (\sqrt{2} - 1)r$$

$$r_0 = 0,414r$$

Soit, en fonction de a :

$$r_0 = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$$

$$r_0 = 0,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Q27 :

Pour le carbone : $r = 77 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$

$$r > r_0 !!!$$

L'insertion d'un atome de carbone peut déformer la structure.

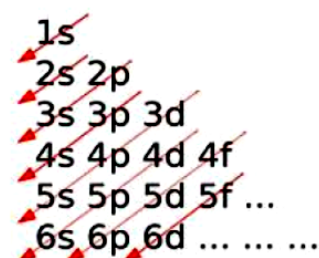
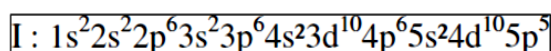
Partie IV

Q1. Quatrième période (= ligne) : le nombre quantique principal du brome n vaut 4. Comme l'iode est en-dessous, $n = 5$ pour l'iode.

17^{ème} colonne : avant dernière colonne, juste avant les gaz rares donc de la forme np^5 pour le dernier électron.

N.B. : le chlore, le brome et l'iode sont trois halogènes donc tous les trois dans la même colonne (ils présentent des propriétés analogues à cause de leur structure électronique se terminant toutes par np^5).

En utilisant le remplissage à $n+l$ croissant ci-contre (règle de Klechkowski), on obtient la structure électronique de l'atome d'iode :



Les électrons de valence sont les électrons **de plus grand nombre quantique principal plus ceux des couches d ou f en cours de remplissage** : les sous couches de valence de I sont donc 5s et 5p ; l'aluminium a 7 électrons de valence.

Q2. Le pouvoir oxydant diminue quand le nombre atomique Z augmente au sein d'une colonne donc le chlore est plus oxydant que le brome lui-même plus oxydant que l'iode.

Q3. Si on mélange une solution de $\text{Cl}_{2(aq)}$ jaune pâle avec une solution de bromure de potassium, elle se colorera en orange par apparition de $\text{Br}_{2(aq)}$.

De même, on mélange une solution de $\text{Br}_{2(aq)}$ orange avec une solution d'iodure de potassium, elle se colorera en brun par apparition de $\text{I}_{2(aq)}$.

Il faut prendre l'oxydant coloré en défaut pour que sa couleur disparaisse totalement.

Q4. Il faut commencer par écrire les structures électroniques de tous les atomes pour pouvoir identifier les électrons de valence de chaque atome puis on met les électrons de valence (en gras) dans les cases quantiques grâce aux règles de Hund et Pauli. On dessine la forme de Lewis de chaque atome.

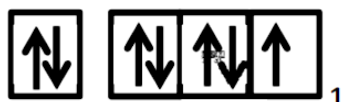
I : $\text{Kr}^{36} 4d^{10} 5s^2 5p^5$ soit



5s

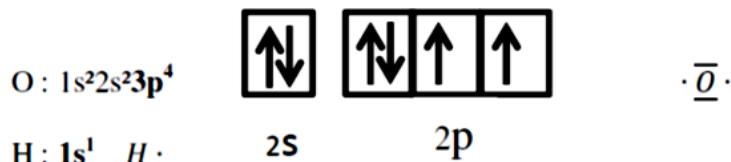
5p

Cl : $\text{Ar}^{18} 3d^{10} 4s^2 4p^5$



4s

4p

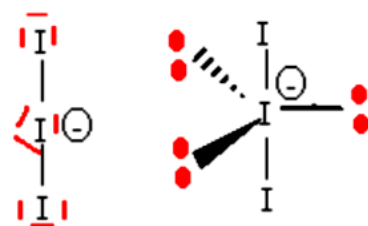


On associe ensuite les électrons de valence des différents atomes en essayant de respecter la règle de l'octet.

Pour le dichlore Cl_2 : $2 \times 7 = 14$ électrons de valence donc 7 doublets : $\overline{Cl} - \overline{Cl}$

Pour l'acide hypochloreux $HClO$: $1 + 6 + 7 = 14$ électrons de valence donc 7 doublets : $H - \overline{Cl} - \overline{O}$

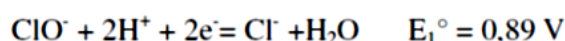
Pour l'ion triiodure I_3^- : $3 \times 7 + 1 = 22$ électrons de valence donc 11 doublets :



Q5. Les interactions intermoléculaires augmentent quand la taille des molécules augmentent **car leur polarisabilité augmente** : elles sont plus fortes dans I_2 que dans Br_2 que dans Cl_2 . C'est cohérent avec le fait qu'elles sont aussi plus grandes dans un solide que dans liquide que dans un gaz.

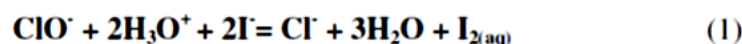
2. Suivi cinétique de la décoloration de l'erythrosine B

Q6. On écrit les deux demi réactions redox :



Puis on les combine en éliminant les électrons : $ClO^- + 2H^+ + 2I^- = 2Cl^- + H_2O + I_{2(aq)}$

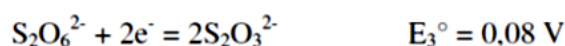
Ou encore :



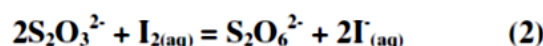
L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort donc cette réaction est favorisée thermodynamiquement. La différence des potentiels standard est telle ($> 0,04 \text{ V}$) que cette réaction peut être considérée comme totale.

On peut aussi dessiner une échelle de E° et appliquer la « **règle du gamma** ».

Q7. On rajoute la demi équation redox pour le thiosulfate :



La réaction demandée est donc :



L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort donc cette réaction est favorisée thermodynamiquement. La différence des potentiels standard est telle ($> 0,04 \text{ V}$) que cette réaction peut être considérée comme totale.

Q8.

- La réaction (1) a lieu lors du mélange. Cette réaction consomme tous les ions hypochlorites car elle est totale et les ions iodure sont en excès. Le nombre de moles de I_2 obtenu est le même que le nombre n_0 de moles de ClO^- .
- $n_0 = c_1 V_0$ ou c_1 est la concentration de la solution commerciale.
- Lors du dosage, c'est la réaction (2) qui a lieu : on dose I_2 .

	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	=	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	+	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	(2)
t=0	CV		n_0		0			
t	$\text{CV} - 2\xi$		$n_0 - \xi$					
équilibre	0		$n_0 - \text{CV}/2$					

A l'équivalence, tous les I_2 ont disparu : $\text{CV}/2 = n_0 = c_1 V_0$ donc $c_1 = 0,02 \cdot 16/4$.

On en déduit la concentration de la solution commerciale : **$c_1 = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$** .

Remarque : l'acide éthanoïque est là pour assurer l'acidité du milieu : les ions H_3O^+ interviennent dans (1).

Q9. La concentration initiale des ions ClO^- est beaucoup plus grande que celle de E127 donc on peut négliger les variations de $[\text{ClO}^-]$: **$[\text{ClO}^-]_t \approx [\text{ClO}^-]_0$** . La vitesse se simplifie donc en $v = k_{\text{app}}[\text{E127}]^\alpha$ avec **$k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^\beta$** .

Q10. $v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{E127}]$ que l'on intègre entre 0 et t : **$\ln\left(\frac{[\text{E127}]_t}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{\text{app}}t$** .

Q11. $v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{E127}]^2$ que l'on intègre entre 0 et t : **$\frac{1}{[\text{E127}]_t} - \frac{1}{[\text{E127}]_0} = -k_{\text{app}}t$** .

Q12. Si $\alpha = 1$, **$\ln\left(\frac{[\text{E127}]_t}{[\text{E127}]_0}\right) = f(t)$** est une droite de pente $-k_{\text{app}}$ ce qui est le cas (points bien alignés et R^2 très proche de 1) donc on peut penser que **$\alpha = 1$ et $k_{\text{app}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$** .

Si $\alpha = 2$, **$\frac{1}{[\text{E127}]} = f(t)$** est une droite. Ici les points sont vaguement alignés mais pas aussi bien que sur la première figure et le coefficient de corrélation R^2 est moins proche de 1. On élimine donc le cas $\alpha = 2$.

Q13. On voit que $k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]^\beta$ est proportionnelle à $[\text{ClO}^-]$ donc **$\beta = 1$** .

Pour $[\text{ClO}^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_{\text{app}} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ SI}$ donc **$k = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol.s}^{-1}$** .

Rapports de jury sur le DS 3 de physique-chimie

Sujet CCINP TSI 2017, extraits du rapport de jury :

L'épreuve était constituée de deux problèmes totalement indépendants, eux-mêmes découpés en plusieurs parties indépendantes. Le sujet offrait ainsi de très nombreux points d'entrée aux candidats et l'évaluation portait autant sur le programme de première année que sur celui de seconde année.

Le premier problème s'intéressait à l'optimisation thermique d'une pièce. Il abordait les parties thermodynamique, transfert d'énergie par conduction thermique

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Les correcteurs ont remarqué, cette année, un effort dans la présentation des copies. Malheureusement, quelques copies sont encore (très) mal présentées (gribouillage, nappe de blanc, aucun résultat encadré) ce qui a été d'autant plus sanctionné.

Dans une réponse 'texte', il faut souligner les mots-clés et non toute la réponse.

Quelques candidats répondent aux questions de façon totalement désordonnée : cette stratégie les dessert puisqu'ils montrent qu'ils cherchent les points faciles et qu'ils ne maîtrisent pas le programme de physique-chimie.

De manière générale, il est préférable de respecter l'ordre des questions au sein d'une même partie, quitte à laisser de la place si besoin.

De grandes disparités ont été constatées dans la justification des résultats, en particulier de ceux qui étaient donnés dans le sujet. Il ne suffit pas de redonner deux arguments du texte pour obtenir le résultat fourni. De nombreuses copies prennent le temps d'une rédaction soignée. L'honnêteté scientifique a été récompensée pour les candidats qui justifiaient correctement les résultats.

Un bel effort a souvent été fait pour mener jusqu'au bout les applications numériques : nombreuses sont les copies qui obtiennent les points.

Par contre, il est regrettable que certains candidats n'aillent pas jusqu'au bout et laissent des 2/3 ou des 304/3...

Il est également utile de rappeler qu'un résultat numérique sans unité ou dans la mauvaise unité ne rapporte aucun point. Les résultats évidemment non homogènes ($T = x + T_0$, par exemple) doivent impérativement être identifiés et critiqués.

Les commentaires demandés sont souvent passés alors que les points sont souvent faciles à obtenir et qu'ils constituent une preuve de recul par rapport à la résolution du problème.

3/ Remarques spécifiques

Q1. La loi de Fourier tridimensionnelle est vectorielle : on rappelle que le gradient est un opérateur vectoriel. Elle est parfois confondue avec l'équation de diffusion.

Q2. Le weber ne doit pas intervenir ici.

Q3. Très rares ont été les candidats qui ont rigoureusement établi le bilan énergétique pour justifier l'uniformité du flux. Lorsque le bilan est fait rigoureusement, il est généralement très bien fait.

Q6. L'uniformité de T en dehors du verre est très fréquemment oubliée.

Q7. L'expression de R_{th} est très souvent connue, certains la démontrent même si ce n'était pas attendu, d'autres la retrouvent par analyse dimensionnelle.

Q8. Il est nécessaire de rappeler que l'unité d'une résistance thermique n'est pas W mais $K.W^{-1}$.

Q12. Donner la composition d'un atome implique de donner le nombre de protons, neutrons et électrons. Donner les valeurs numériques de Z , A et N n'est pas satisfaisant.

Q15. Il ne faut pas confondre les gaz nobles (ou rares) et le gaz parfait.

Q18 et Q19. Le fonctionnement d'une pompe à chaleur est souvent bien décrit, mais la justification du signe « - » pour l'efficacité est parfois omise.

Q20. C'est l'hypothèse « cycle » (et non le régime stationnaire) qui permet de justifier que ΔU et ΔS sont nulles.

Q22. De nombreux candidats oublient « dt » dans l'analyse dimensionnelle.

Q26. Il est inquiétant de constater que de nombreux candidats ne maîtrisent pas la relation énergie / puissance.

Q27. De très rares candidats utilisent l'efficacité, la plupart de ceux qui tentent une réponse insèrent directement le travail dans le bilan énergétique de la question Q23.

Sujet Centrale TSI 2020, extraits du rapport de jury :

Présentation du sujet

Le sujet s'articule autour de la question de la conservation des aliments. Il se compose de deux parties physique (58 % du barème) et chimie (42 % du barème) distinctes. La partie physique débute par l'étude d'une machine frigorifique à absorption, ayant la particularité de fonctionner sans compresseur : l'apport mécanique y est remplacé par un apport thermique dû à une source chaude. Dans un second temps, le sujet s'intéresse à une machine frigorifique ditherme à compression de vapeur, constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, en s'appuyant sur un diagramme des frigoristes. Enfin, un dispositif original de réfrigération, basé sur l'effet magnétocalorique, est étudié et discuté.

Analyse globale des résultats

La partie I sur la machine frigorifique à absorption a été de loin la plus mal traitée : seuls 11 % des points de cette partie ont en moyenne été attribués. Les candidats ont été déstabilisés par l'originalité de cette machine, qui présente la particularité de ne pas nécessiter de compresseur. Beaucoup de candidats se trompent alors pour exprimer l'efficacité. La partie II, sur la machine frigorifique à compression de vapeur, a en revanche été bien traitée puisque 30 % des points alloués à cette partie ont en moyenne été décernés. Il faut dire que cette machine frigorifique ditherme avec surchauffe est très proche de celle qu'ont l'habitude d'étudier les étudiants en cours. Cependant, des questions plus qualitatives ont révélé parfois un manque de compréhension physique du fonctionnement d'une machine thermique. Une grande partie des candidats a réussi à obtenir la majoration du coefficient de performance à partir des principes de la thermodynamique, montrant ainsi une bonne maîtrise de la thermodynamique de première année. Dans cette partie, une question de cours demandait de redémontrer le premier principe pour un système ouvert à une entrée et une sortie. Cette démonstration, bien rétribuée au vu de sa longueur, a permis aux candidats connaissant bien le cours d'obtenir un nombre de points conséquent.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

II Machine frigorifique à compression de vapeur

Cette partie débute par des questions classiques qualitatives de compréhension physique : rôle du condenseur et de l'évaporateur, et source (chaude ou froide) avec laquelle ils doivent être mis en contact. Ce dernier point est très rarement correctement expliqué, alors qu'il s'agit d'un point essentiel de compréhension en thermodynamique. Les candidats sont ainsi censés savoir quel type de changement d'état libère ou nécessite un apport d'énergie.

La détermination du coefficient de performance optimal, en fonction des températures des sources, a en revanche souvent été correctement conduite.

Dans cette partie est demandée la démonstration du premier principe de la thermodynamique appliqué à un système ouvert à une entrée et une sortie. Un certain nombre de candidats connaît le canevas de la démonstration, mais le jury déplore un manque de rigueur sur l'utilisation des symboles d , δ et Δ . Rappelons que ces trois symboles ont évidemment des significations tout à fait différentes et des emplois bien spécifiques.

Cette partie utilise un diagramme des frigoristes à partir duquel il est demandé de relever des données pour compléter un tableau. Rappelons qu'il est difficilement concevable de lire une pression ou une température avec trois voire quatre chiffres significatifs dans ce genre de diagramme. Les candidats ne doivent pas penser que plus la réponse est précise numériquement, plus ils auront de points : en l'occurrence, c'est l'inverse.

Cette seconde partie se termine par l'amélioration de la puissance frigorifique grâce à un sous-refroidissement, elle a été bien comprise par les meilleurs candidats.

Sujet CCINP TSI 2020, extraits du rapport de jury :

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

L'épreuve était constituée de deux problèmes totalement indépendants, eux-mêmes organisés en plusieurs parties indépendantes. Le sujet, dont le thème était le hockey sur glace, offrait de très nombreux points d'entrée aux candidats, leur permettant ainsi de poursuivre le sujet sans avoir traité les questions précédentes. L'évaluation portait sur les programmes de première et de seconde année. Le premier problème faisait intervenir la mécanique, les diagrammes potentiel-pH, la transformation et l'architecture de la matière. Le deuxième problème faisait intervenir la thermodynamique, la mécanique des fluides, les équilibres chimiques, l'induction et la conversion électromécanique.

La longueur de l'épreuve était adaptée. Bon nombre de candidats ont eu le temps d'aborder la plupart des questions et certains ont répondu à toutes les questions. De bonnes copies ont permis aux candidats d'obtenir de très bons résultats et d'autant plus lorsqu'elles étaient soignées. Ainsi, les réponses aux questions doivent être systématiquement mises en valeur (soulignées, encadrées, ...), le vocabulaire scientifique doit être maîtrisé, les applications numériques doivent comporter une unité correcte et un nombre cohérent de chiffres significatifs, les questions doivent impérativement être traitées dans l'ordre et il convient de vérifier l'orthographe des mots ainsi que la conjugaison des verbes avant de rendre la copie. Enfin, lors d'une résolution de problème, les étapes du travail réalisé doivent apparaître de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible.

L'usage de la calculatrice n'était pas autorisé durant cette épreuve, certains calculs numériques étaient donnés à la fin du sujet. Lorsque l'expression à obtenir était donnée dans l'énoncé, il était indispensable que le candidat écrive avec soin toutes les étapes pour y arriver. En effet, toute tentative de malhonnêteté intellectuelle a été rapidement décelée par les correcteurs et sanctionnée. Ainsi, la consigne « les calculs doivent être détaillés » donnée au début d'un sujet, signifie que, même si ces calculs ne sont pas menés jusqu'au bout, les valeurs numériques doivent figurer avec une éventuelle conversion et que les simplifications intermédiaires doivent être détaillées. Il est illusoire de croire que les correcteurs ne verront pas une évidente incohérence d'ordre de grandeur avec le résultat attendu.

De même, il était rappelé au début du sujet que toutes les réponses devaient être justifiées. Trop de candidats ont donné des résultats ou des réponses sans les justifier. Ils n'obtiennent ainsi qu'une partie des points attribués à la question, l'autre partie portant sur sa justification. Les candidats doivent prendre l'habitude d'argumenter ou de justifier chacune de leurs réponses.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Partie III. Étude des matériaux composant les cages de hockey

Q18. Cette question comportait trois parties. Fréquemment, au moins une partie est oubliée.

Q19. De nombreux candidats ne savent pas donner la composition d'un atome et la neutralité de l'atome n'est parfois même pas vérifiée. Des points peuvent pourtant être facilement gagnés sur ce type de question.

Q20. La configuration électronique d'un atome est généralement maîtrisée. Attention cependant à l'orthographe des noms et à la présentation de la configuration électronique. Les termes utilisés dans les questions sont à maîtriser pour gagner du temps lors d'une épreuve de concours. Par exemple, le verbe "nommer" est différent du verbe "énoncer".

Q21. Le terme à donner est au programme de la classe de TSI. La réponse ne peut pas être donnée au hasard et doit montrer un certain sens physique. Le passage d'une forme à une autre ne peut pas être une réaction nucléaire par exemple.

Q22. Pour déterminer le nombre d'atomes dans une maille, il ne suffit pas de compter le nombre de "points noirs" sur la figure.

Q23. Le nombre d'atomes dans la maille doit être pris en compte pour le calcul du paramètre de maille.

Q25. Il faut penser au site octaédrique occupant le centre du cube. Attention à la confusion avec les sites tétraédriques.

Q26. Les candidats doivent s'entraîner à réaliser des calculs simples sans calculatrice.

Sujet Banque PT 2016 :

PRESENTATION DU SUJET

Le sujet porte cette année sur les dérivés halogénés. Il fait appel essentiellement aux capacités des programmes de première année (PTSI) et de deuxième année (PT) listées ci-dessous. La première partie privilégie une approche structurale. La position des halogènes dans la classification périodique permet de retrouver leur configuration électronique fondamentale et de prévoir le caractère oxydant des dihalogènes. Laissant une grande part d'initiative aux candidats, le sujet propose d'élaborer un protocole illustrant qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans la 17^{ème} colonne. Après avoir établi plusieurs schémas de Lewis, les candidats sont amenés à lier qualitativement l'intensité des forces intermoléculaires à la polarisabilité des dihalogènes. La deuxième partie traite d'un titrage colorimétrique des ions hypochlorite et du suivi cinétique par spectrophotométrie de la décoloration de l'érythrosine B. Les candidats sont invités à prévoir qualitativement le caractère thermodynamiquement favorisé des réactions d'oxydo-réduction support du titrage indirect, puis à exploiter le volume équivalent. Dans le cadre du suivi cinétique, l'énoncé suggère d'appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre puis de déterminer les ordres partiels de réaction pour les deux réactifs en exploitant en particulier la méthode intégrale.

REMARQUES ET RECOMMANDATIONS

Les conseils et les remarques qui suivent viennent compléter les recommandations formulées les années précédentes. Ils ne doivent pas être accueillis comme des critiques du jury envers le travail des étudiants, mais bien en tant que conseils utiles pour améliorer la qualité de leurs prestations écrites. Le jury a souvent apprécié la qualité de la présentation (résultats numériques soulignés, expressions littérales encadrées, utilisation de couleurs) et de la rédaction. Il encourage les futurs candidats à maintenir ces exigences. Les candidats doivent être conscients que seule une réponse justifiée et argumentée est récompensée par l'intégralité des points associés à la question. Les unités doivent impérativement être précisées pour que les points correspondant aux applications numériques soient attribués (constantes de vitesse, grandeurs de réaction).

L'écriture de la configuration électronique fondamentale de l'iode à partir de sa position dans la classification périodique a parfois posé problème. De nombreux candidats ayant mal lu l'énoncé ont curieusement proposé une configuration électronique pour le brome. Certains d'entre eux ont énoncé – alors que ce n'était pas attendu – le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski. Ces deux constats conduisent aux recommandations suivantes : il faut éviter toute précipitation et ne pas écourter le temps de l'analyse ; en revanche, une fois la réflexion achevée, la réponse fournie doit être concise, se limitant à la seule question posée.

Les candidats ont rarement su construire un protocole permettant de classer le pouvoir oxydant des dihalogènes et – dans la précipitation – ont parfois fourni des réponses inattendues, en ne distinguant pas par exemple des notions cinétiques (vitesse de la réaction d'oxydo-réduction) et thermodynamiques (caractère plus ou moins oxydant du dihalogène). Lorsque cette question qui demande à la fois un esprit d'analyse et de synthèse a été correctement abordée, les copies ont été valorisées.

De même pour la question portant sur l'analyse des forces intermoléculaires.

Lors de l'étude du titrage des ions hypochlorite, l'écriture des réactions d'oxydoréduction nécessitait d'établir dans un premier temps des demi-équations d'oxydo-réduction. Les réactions proposées étant support d'un titrage, de nombreux candidats ont compris qu'elles devaient être thermodynamiquement favorisées et ont su le justifier qualitativement. L'exploitation du volume équivalent est en revanche très décevante, les candidats raisonnant rarement sur des bilans de quantité de matière.

En cinétique, l'écriture des équations différentielles régissant l'évolution des concentrations a été inégalement traitée, de nombreux candidats ne sachant pas résoudre les équations différentielles. Le jury invite les candidats à analyser les résultats obtenus (homogénéité, conditions limites, ...). Dans les copies où les expressions temporelles des concentrations ont été établies, l'analyse des résultats expérimentaux pour trouver les ordres partiels a souvent été menée à bien.