

SOLUTION

I.1.a) $1s^2 2s^2 2p^4$

Il y a deux électrons de cœur ($1s^2$) et 6 électrons de valence ($2s^2 2p^4$).

I.1.b) L'oxygène est à l'intersection de la 2^e ligne et de la 16^e colonne, qui fait partie des colonnes du groupe p. Dans la même colonne, se trouve le soufre.

I.2.a) La charge effective permet de considérer que chaque électron d'un atome polyélectronique a une fonction d'onde qui se calcule comme dans le cas d'un atome hydrogénoïde, à condition de remplacer la charge réelle du noyau par la charge effective, afin de tenir compte de l'effet d'écran des autres électrons.

I.2.b) c'est l'énergie de la réaction : , l'indice g signifiant que les corps sont dans l'état gazeux.

I.2.c) La constante d'écran d'un électron du groupe 2 (appartenant à 2s ou 2p) est :

$$(2) = (2s) = (2p) = 0,35 \times 5 + 0,85 \times 2 = 2,75$$

La constante d'écran d'un électron du groupe 1 (appartenant à 1s) est :

$$(1s) = 0,35 \times 1 = 0,35$$

L'énergie est la somme des énergies de chaque électron, avec 2 électrons du groupe 1 et 4 électrons du groupe 2 :

I.2.d) $E_1 = -2154 \text{ eV}$

I.3.a) ; ;

I.3.b) dans H_2O , n.o. = -II ; dans O_2 , n.o. = 0 ; dans H_2O_2 , n.o. = -1.

I.3.c) Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est entouré de deux doublets de liaison et de deux doublets non liants : les 4 doublets vont donc adopter une structure pyramidale autour de l'atome d'oxygène. Si on ne tient compte que des doublets liants, la molécule est coudée, avec un angle un peu inférieur à 109° . (précisément, $104,5^\circ$)

I.4)



H_2O_2	HO_2^-	H_2O
------------------------	-----------------	----------------------

Une telle molécule, vue sa symétrie, ne posséderait pas de moment dipolaire. On peut donc proposer la structure suivante : , avec un atome O chargé - et un atome O chargé +. Le moment dipolaire a la direction de ces deux atomes et un sens qui va du + vers le -.

II.1)

pour $\text{pH} < 11,6$ ou pour $\text{pH} > 11,6$

pour la première écriture. En utilisant , on obtient : . On déduit donc :

$\text{pH} < 11,6$

$\text{pH} > 11,6$

I.4.b) pour $\text{pH} < 11,6$ ou

et, en utilisant le K_a , . On déduit :

$\text{pH} < 11,6$

$\text{pH} > 11,6$

II.2.c) on déduit qu'il y a dismutation de l'eau oxygénée, quel que soit le pH..

II.3) ; la constante de cette équilibre est : . En écrivant l'égalité des potentiels, on obtient : soit

II.4.a) . Le potentiel apparent se trouve entre E_1 et E_2 . Fe^{3+} peut réagir avec H_2O_2 réducteur, pour donner Fe^{2+} et O_2 . Puis le Fe^{2+} formé peut réagir avec H_2O_2 oxydant pour donner Fe^{3+} et H_2O .

II.4.b) donne un potentiel apparent de 1,69-0,08pH, lequel se trouve entre E_1 et E_2 . On peut donc raisonner comme précédemment.

II.4.c) Le précipité brun est MnO_2 . Si l'oxydant MnO_4^- continue d'agir, ce ne peut-être que sur l'eau H_2O , réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Cette réaction est thermodynamiquement possible, puisque le potentiel du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ est supérieur au potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. La réaction est :

Si le précipité brun n'est pas apparu tout de suite, c'est que la cinétique de cette réaction est lente. Mais puisqu'elle finit par se réaliser, il est nécessaire d'opérer rapidement pour que cette réaction puisse être négligée dans le dosage.

II.5.a) est un oxydant qui oxyde l'eau oxygénée ; l'espèce réduite de Mn n'est pas solide, c'est donc Mn^{2+} .

Cette réaction est quantitative car le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est supérieur au potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

II.5.b) A l'équivalence, on est dans les proportions stoechiométriques :

où n désigne les nombres de moles., d'où $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,096$

III.1) mécanisme radicalaire.

III.2)

Les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} : on ne peut donc les qualifier de catalyseur.

III.3) (I)

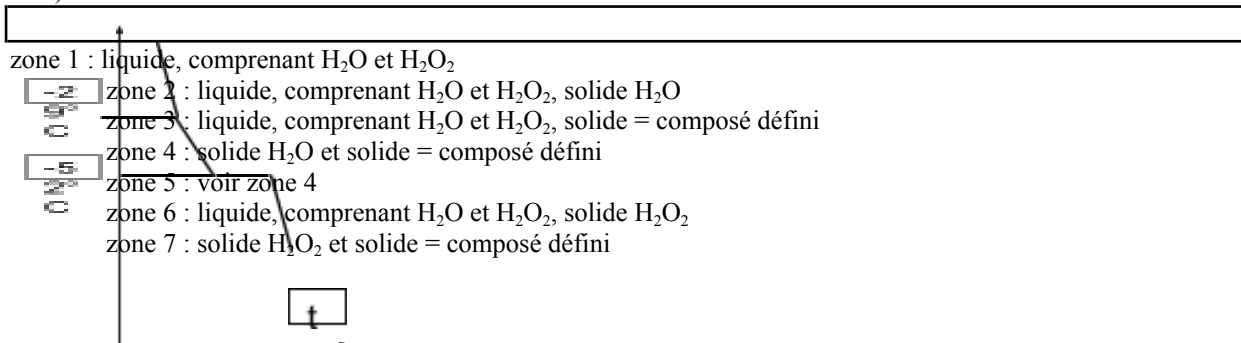
L'AEQS suppose que l'espèce considérée est très instable et qu'elle est un intermédiaire réactionnel. La dérivée par rapport au temps de la concentration d'un intermédiaire réactionnel est nulle.

(II) et (III).

En additionnant (II) et (III), on obtient, qu'on reporte dans (III) pour obtenir. On reporte ces deux égalités dans (I), ce qui donne :

IV.1) deux points eutectiques, à 0,30 et 0,45 et un composé défini à 0,33

IV.2)



zone 1 : liquide, comprenant H_2O et H_2O_2
zone 2 : liquide, comprenant H_2O et H_2O_2 , solide H_2O
zone 3 : liquide, comprenant H_2O et H_2O_2 , solide = composé défini
zone 4 : solide H_2O et solide = composé défini
zone 5 : voir zone 4
zone 6 : liquide, comprenant H_2O et H_2O_2 , solide H_2O_2
zone 7 : solide H_2O_2 et solide = composé défini

IV.4) Si on part d'un mélange liquide de fraction molaire en H_2O_2 supérieure à 0,45, on peut par refroidissement obtenir des cristaux purs de H_2O_2 (zone 6). Mais pour toute fraction molaire inférieure, la phase solide ne pourra être du H_2O_2 et la phase liquide ne pourra s'entrichir que jusqu'à la composition du mélange eutectique.

THERMODYNAMIQUE

1) D'après la loi de Fourier, et

La variation d'énergie du volume pendant la durée dt vaut : et cette variation est due aux transferts thermiques calculés précédemment. On déduit :

2) Le régime étant permanent, l'équation précédente devient : $=0$ d'où la solution, compte tenu des conditions aux limites :

3.a.b.c)

électricité	conduction thermique
potentiel V	T
densité volumique de courant	densité de courant thermique
conductivité électrique K	conductivité thermique
loi d'Ohm locale	loi de Fourier
courant :	puissance thermique :
loi d'ohm intégrale : $V_1 - V_2 = RI$	

3.d) $= 227,4 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$

$P = 0,264 \text{ W}$

4) D'après le second principe de la thermodynamique, l'entropie entrant à travers la section d'abscisse x est :

L'entropie créée entre les sections d'abscisses x et $x+dx$ est : =

avec, on obtient, en notant s_c l'entropie volumique par unité de temps : $s_c =$

Le régime étant stationnaire par hypothèse, on obtient d'après 2), sachant que est constant :

$s_c =$

Ce terme est négatif car on évacue de la chaleur à une température plus faible que celle à laquelle on la reçoit.

5) L'entropie totale créée dans la conduite est :

6) bilan identique au 1, en ajoutant , avec . On obtient finalement :

7) En régime permanent, on a : soit.

La solution générale de l'équation différentielle sans second membre sera en exponentiel de x .

On posera . Les constantes d'intégration se calculent grâce aux conditions aux limites $T(0)=T_1$ et $T(L)=T_2$. ; d désigne une distance caractéristique des transferts thermiques : si la tige est infinie, c'est sur une distance de l'ordre de grandeur de d que les variations de température sont significatives. Si la longueur de la tige est petite devant d , la solution pourra être linéarisée et les échanges thermiques latéraux seront négligeables.

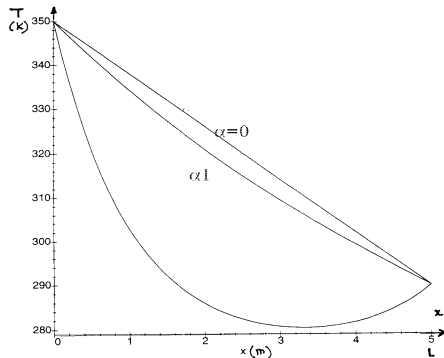


Figure 2

A.N. $d_1=5$ m $d_2=0,935$ m

commentaire : on constate que plus α est grand, plus d est grand, et plus on s'éloigne de la solution linéaire correspondant à l'absence de pertes latérales.

8.a) En posant la puissance thermique traversant la section d'abscisse x , le bilan des puissances s'écrit comme une loi des noeuds : . En posant g_{thf} , ce qui donne une puissance thermique latérale évacuée égale à $g_{thf}(T-T_0)dx$. Par analogie avec le 3., g_{thf} est l'inverse d'une résistance thermique. Quant à , il se calcule également comme au 3., ce qui permet de donner la résistance thermique entre les tranches x et $x+dx$, qui vaut , d'où l'existence d'une résistance thermique linéique r_{th} . Le schéma équivalent est donné ci-contre.

8.b) $r_{th}=45,47$ K.W⁻¹.m⁻¹ $g_{thf1}=8,8.10^{-4}$ W.m⁻¹.K⁻¹ $g_{thf2}=2,5.10^{-2}$ W.m⁻¹.K⁻¹

8.c) On supposera d suffisamment petit pour appliquer les formules locales. On a : et , d'où . La pente à l'origine se lit sur la courbe , on obtient :

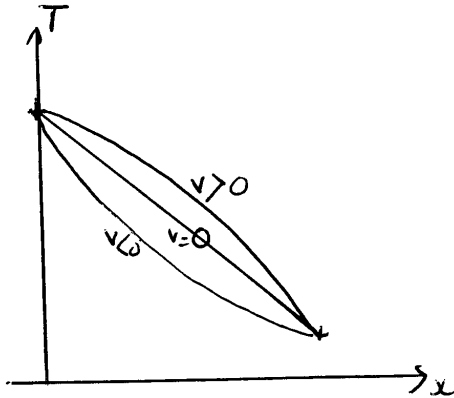
	0	1	2
$(x=0)$ (K .m ⁻¹)		87	437
	0	0,0016	0,009

On retrouve les commentaires de la question 7.

9) D'après le premier principe, $dH=mcdT$ donne une enthalpie massique de $h(x)=c.T(x)+\text{constante}$. La constante peut être arbitrairement prise à 0.

10.a)

10.b) Le premier principe des systèmes ouverts en régime permanent, appliqué à une tranche d'épaisseur dx , s'écrit :



d(h). $\Rightarrow$. On déduit l'égalité demandée.

10.c)

11) , où A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites et $D = 3,35 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. D est très petit devant L. Si v est positif, D est positif donc, T devant décroître avec x, A est négatif. On en déduit l'allure générale de T(x). Si v est négatif, A est positif. On obtient les allures suivantes :

13952808) Le second principe, appliqué à une transformation quelconque réversible permet de trouver la fonction d'état entropie massique, qui vaut $c \ln T$ (à une constante arbitraire près). L'entropie pénétrant par la section d'abscisse x pendant la durée dt est donc : $\dot{S}_{\text{ent}} = \rho S v dx$. On pourra poser, courant d'entropie de convection, qu'il faut multiplier par la section et le temps pour obtenir l'entropie entrante. En $x+dx$, on a une entropie sortante $\dot{S}_{\text{ent}}(x+dx)$. On déduit que la convection crée une entropie

$-\dot{d}j_{sv}$ dans la tranche d'épaisseur dx, par unité de temps.

$-\dot{d}j_{sv} = -\dot{d}()$. En divisant par $\dot{S}_{\text{ent}}$, on obtient $\frac{-\dot{d}j_{sv}}{\dot{S}_{\text{ent}}} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{j_{sv}}{S} \right)$. Puisque $\frac{j_{sv}}{S}$ est a priori négatif, si v est positif, la création d'entropie par convection sera positive.