

BANQUE FILIERE PT .Epreuve de Physique II-B.durée 4h

Composés oxygénés - peroxyde d'hydrogène

Toutes les données utiles se trouvent en fin de texte.

Le candidat dispose d'une feuille de papier millimétré.

1) Etude structurale

1) Le numéro atomique de l'élément oxygène est $Z = 8$.

a) Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène.

Distinguer et dénombrer les électrons de valence et les électrons de coeur.

b) A quelle période cet élément appartient-il? Citer un autre élément appartenant à la même famille.

2) On se propose de déterminer l'énergie de première ionisation de l'atome d'oxygène en utilisant les règles de Slater données en annexe.

a) Définir l'origine de la charge nucléaire effective Z^* .

On rappelle que $Z^* = (Z -)$ où est appelée constante d'écran.

b) Définir l'énergie de première ionisation E_1 de l'oxygène.

c) Donner alors l'expression littérale de cette énergie en utilisant la relation donnant l'énergie d'un électron de nombres quantiques n et l :

en eV

d) Déterminer la valeur numérique de E_1 .

3)a) Donner les schémas de Lewis des molécules suivantes: H_2O ; O_2 ; H_2O_2 .

b) En déduire le nombre d'oxydation de l'oxygène dans chacun de ces trois composés.

c) En déduire également la géométrie de la molécule H_2O en proposant une valeur approximative de l'angle entre les deux liaisons covalentes.

4) Étude de l'ozone O_3 .

Quel serait le schéma de Lewis de cette molécule si elle était triangulaire? Serait-elle alors polaire?

Dans la réalité, la molécule d'ozone est polaire.

Quelle(s) formule(s) de Lewis proposez-vous pour la molécule d'ozone? Indiquer la direction et le sens du moment dipolaire.

II) Etude thermodynamique et dosage du peroxyde d'hydrogène à 25°C.

1) H_2O_2 , eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène est un acide faible de $pK_a = 11,6$. Ecrire l'équation bilan de l'équilibre acido-basique associé. Tracer le diagramme de prédominance acido-basique des espèces mises en jeu.

2) Tracé du diagramme potentiel pH de l'eau oxygénée.

a) En s'aidant de la question 1) 3) b) donner les demi-équations électroniques dans lesquelles le peroxyde d'hydrogène ou sa base conjuguée jouent le rôle de réducteur.

Dans quel domaine de pH doit-on considérer chacune de ces expressions?

Donner les expressions du potentiel de Nernst de chacun de ces couples. Dans chacun des domaines, préciser les expressions du potentiel standard apparent $E_1 = f(pH)$ et le tracer sur la feuille de papier millimétré. (On rappelle que pour ce potentiel, toutes les activités sont égales à 1 sauf celle de H_3O^+ .)

Unités : 1 cm par unité pH et 10 cm par Volt.

b) Mêmes questions lorsque l'eau oxygénée joue le rôle d'oxydant. Tracer le potentiel standard apparent E_2 sur le diagramme précédent.

c) Conclusion ?

3)Ecrire l'équation bilan de dismutation de l'eau oxygénée.

Montrer, en calculant sa constante d'équilibre, que cette réaction est thermodynamiquement totale.

4)En réalité cette réaction de dismutation est très lente, mais peut-être accélérée par des catalyseurs adéquats.

a)Indiquer pourquoi les ions ferriques sont un catalyseur possible pour cette réaction.

b)Indiquer pourquoi on peut également utiliser le dioxyde de manganèse comme catalyseur.

5)Dosage d'une solution commerciale d'eau oxygénée.

Une solution commerciale d'eau oxygénée est diluée au centième.

On réalise le dosage de 10 cm³ de la solution diluée par une solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,025 mol.L⁻¹. Il faut alors verser 15,3 cm³ de la solution de permanganate de potassium pour que la coloration violette persiste.

a) Sachant qu'il n'apparaît aucun précipité lors de cette réaction, écrire la réaction de dosage et montrer qu'elle est quantitative.

b)En déduire la concentration de la solution commerciale.

c)Si on ajoute un excès de permanganate de potassium, on constate peu à peu l'apparition d'un précipité brun. Décrire le phénomène observé et donner l'équation bilan de la réaction de précipitation ; quelles conséquences expérimentales cela implique-t-il ?

III) Etude cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée par la présence d'ions Fe²⁺. On a proposé le mécanisme suivant :

- | | |
|-----|-----|
| (1) | (2) |
| (3) | (4) |

1) De quel type de mécanisme s'agit-il ?

2)Donner le bilan de ce mécanisme? Peut-on qualifier les ions Fe²⁺ de catalyseur ? Pourquoi?

3)Donner l'expression de la vitesse de décomposition de H₂O₂ en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes étapes élémentaires.

On supposera (après avoir rappelé en quoi consiste cette approximation) que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires - AEQS - aux intermédiaires réactionnels et .

IV) Binaire solide/liquide H₂O/H₂O₂

On donne sur une feuille séparée le binaire solide /liquide H₂O/H₂O₂ , dans lequel x(H₂O₂) représente la fraction molaire de l'eau oxygénée dans les phases concernées et T la température en degré Celsius.

1)Préciser les points remarquables figurant sur ce diagramme.

2)Indiquer les phases présentes dans les domaines numérotés de 1 à 7.

3) On dispose d'un mélange liquide H₂O/H₂O₂ de fraction molaire x(H₂O₂) = 0,2.

Tracer l'allure de sa courbe de refroidissement T= f(t) donnant les variations de la température T du système (T variant de 10°C à - 60°C) en fonction du temps t de refroidissement.

4) Expliquer pourquoi on ne peut obtenir de l'eau oxygénée pure, à partir d'une solution diluée, par cristallisation fractionnée.

DONNEES :

REGLE DE SLATER

groupe de l'électron de nombre quantique principal n étudié	CONTRIBUTION DES AUTRES ELECTRONS					
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons couche n			couches supérieures
			s et p	d	f	
s et p	1,00	0,85	0,35	0,00	0,00	0,00
d	1,00	1,00	1,00	0,35	0,00	0,00
f	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	0,00

POTENTIELS REDOX STANDART

Couples	$O_{2(g)}/H_2O_2$	H_2O_2/H_2O	$MnO_{2(aq)}/Mn^{2+}$	$MnO_4^-/MnO_{2(aq)}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}
$E^0(V)$	0,68	1,77	1,23	1,69	0,77

Diagramme binaire

∴

- THERMODYNAMIQUE -

Le problème traite divers aspects des phénomènes de diffusion thermique.

Deux réservoirs sont reliés par une conduite cylindrique, de longueur L, de section droite INCORPORER Equation.2 . Le problème sera supposé unidimensionnel, toute grandeur dans la conduite ne dépendant spatialement que de l'abscisse x (Cf. Fig. 1).

L'ensemble contient un fluide incompressible, de masse volumique INCORPORER Equation.2 , de chaleur massique c, de conductivité thermique INCORPORER Equation.2 (toutes ces grandeurs sont des constantes caractéristiques du fluide).

-A-

Dans toute cette partie le fluide est immobile dans le référentiel d'étude et le régime stationnaire, toutes les grandeurs sont indépendantes du temps.

On suppose tout d'abord la conduite parfaitement calorifugée sur sa surface latérale.
On note ΔV un volume élémentaire de conduite (et le fluide qu'elle contient) situé entre les abscisses x et $x + dx$.
Evaluer les transferts thermiques et ΔV et ΔV à travers les sections d'abscisse x et $x+dx$ de ΔV , pendant le temps Δt . En déduire l'équation différentielle satisfaite par la température $T(x)$ dans la conduite.

2) Déterminer la répartition $T(x)$ de température dans la conduite.

3)a) Etablir un parallèle entre la loi de Fourier et la loi d'Ohm locale, en faisant apparaître sous forme de tableau les grandeurs analogues.

b) Pour une portion de conducteur électrique située entre deux surfaces équipotentielles, de potentiels V_1 et V_2 , et parcourue par un courant d'intensité I , la loi d'Ohm permet de définir la résistance électrique par:

$$V_1 - V_2 = RI$$

Montrer qu'il est possible de définir de manière analogue une résistance thermique R_{th} pour un conducteur thermique.

c) Déterminer cette résistance pour la conduite.

Avec les données: $k = 0,7 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$; $L = 5 \text{ m}$, $a = 10 \text{ cm}$; $T_1 = 350 \text{ K}$; $T_2 = 290 \text{ K}$, calculer R_{th} et la puissance thermique P traversant une section de la conduite.

4) Evaluer les transferts d'entropie ΔS et ΔS à travers les sections d'abscisse x et $x + dx$ de ΔS pendant le temps Δt . Montrer alors qu'il est possible de définir un vecteur « courant d'entropie » de diffusion tel que :

ΔS

En effectuant un bilan entropique, déterminer l'entropie volumique s_C créée par unité de temps, en fonction de ΔS et T . Commenter.

5) Déterminer l'entropie totale S_C , créée dans la conduite par unité de temps en fonction de R_{th} , T_1 , T_2 .

6) On suppose à présent la conduite imparfaitement calorifugée de sorte qu'un transfert thermique ΔQ caractérise l'échange du volume ΔV avec l'extérieur, supposé à température constante T_0 , pendant Δt . ΔQ est proportionnel à la surface latérale ΔS de ΔV et à l'écart de température $(T(x) - T_0)$.

ΔQ

où ΔQ est une constante positive. Réeffectuer dans ces conditions un bilan thermique de la tranche de conduite située entre x et $x + dx$ et en déduire la nouvelle équation différentielle satisfaite par $T(x)$.

7) Déterminer la nouvelle loi de température $T(x)$ dans la conduite (On fera apparaître une distance caractéristique d qui s'exprime en fonction de a , ΔQ , ΔS et on se bornera à indiquer, sans calculs, la méthode de détermination des constantes d'intégration). Quelle est la signification physique de d ?

A.N. On considère deux valeurs possibles de ΔQ : $\Delta Q_1 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ W.m}^{-2} \text{.K}^{-1}$ et

$\Delta Q_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-2} \text{.K}^{-1}$. Calculer les deux valeurs correspondantes de d .

La figure 2 représente l'allure des différentes courbes $T(x)$ pour une conduite parfaitement calorifugée ($\text{INCORPORER Equation.2} = 0$) ou imparfaitement avec les deux valeurs de $\text{INCORPORER Equation.2}$ proposées. La température extérieure est $T_0 = 280 \text{ K}$. Attribuer à chaque graphe la valeur de $\text{INCORPORER Equation.2}$ qui lui correspond. Commenter.

8)a) On poursuit l'analogie électrique évoquée dans la question 3):

A la masse (« potentiel 0 ») d'un montage électrique, on associe ici la température T_0 de l'extérieur, prise

comme « masse thermique ». En repartant du bilan thermique d'une tranche de conduite située entre x et $x + dx$, et en s'appuyant sur les analogies électro-thermiques, montrer qu'on peut associer aux pertes thermiques de la conduite une conductance de fuite dont on précisera la valeur linéique g_{thf} -

Représenter alors un « schéma électrique » équivalent de la tranche de conduite située entre x et $x + dx$, où figurent g_{thf} et la résistance linéique thermique « en ligne » r_{th} de la conduite.

b) Calculer numériquement r_{th} et g_{thf} pour les deux valeurs précédentes de $\text{INCORPORER Equation.2}$.

c) On note P' la puissance traversant une surface latérale de conduite de longueur $a/2$ (qui correspond donc à une surface latérale $\text{INCORPORER Equation.2}$). En utilisant les graphes précédents, comparer, à l'entrée de la conduite ($x = 0$), la puissance P_0 traversant la section de la conduite, et la puissance P_0' : on calculera le rapport P_0'/P_0 . Commenter.

-B-

Le fluide est à présent en mouvement dans la conduite avec la vitesse $\text{INCORPORER Equation.2}$. La quantité de fluide dans les réservoirs est maintenue constante grâce à des conduites reliées à ces réservoirs . On se place en régime stationnaire, les réservoirs sont maintenus aux températures T_1 et T_2 . La conduite est à nouveau parfaitement calorifugée.

9) En supposant qu'elles ne dépendent que de la température, exprimer l'enthalpie massique $h(x)$ et l'entropie massique $s(x)$ du fluide à l'abscisse x en fonction de c et de $T(x)$ à la même abscisse.

10)a) Exprimer la masse de fluide $\text{INCORPORER Equation.2}$ traversant toute section $\text{INCORPORER Equation.2}$ de la conduite pendant un temps $\text{INCORPORER Equation.2}$ en fonction de $\text{INCORPORER Equation.2}$.

b) On considère une tranche de fluide comprise, à l'instant t , entre deux abscisses quelconques x_1 et x_2 . Par application du premier principe de la thermodynamique à cette tranche entre les instants t et $t + \text{INCORPORER Equation.2}$, montrer que: $jQ(x) + \text{INCORPORER Equation.2} v h(x) = \text{cste}$

En déduire l'équation différentielle satisfaite par la température $T(x)$ dans la conduite.

11) Donner la solution générale de l'équation différentielle trouvée en 10). Montrer qu'elle fait intervenir une distance caractéristique D qui s'exprime simplement en fonction de ρ , c , v .

On donne: $\rho = 103 \text{ kg.m}^{-3}$ $c = 4,18.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $|v| = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$

$k = 0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Calculer numériquement D et la comparer à la longueur L de la conduite. Discuter qualitativement de la répartition de température dans la conduite selon le signe de la vitesse du fluide.

Evaluer les transferts d'entropie $\dot{S}_{\text{conduction}}$ et $\dot{S}_{\text{convection}}$ à travers les sections d'abscisse x et $x + dx$ de $\dot{S}_{\text{conduction}}$ pendant le temps Δt et montrer l'existence d'un nouveau courant d'entropie de convection $\dot{S}_{\text{convection}}$, qu'on exprimera en fonction des données. En déduire l'entropie volumique s_C créée dans $\dot{S}_{\text{conduction}}$ par unité de temps. Commenter.