

# 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  $Z^* = (Z - \sigma)$  où  $\sigma$  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  $l$  :

$$E_{n,l} = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n} \right)^2 \quad \text{en eV}$$

- d) Déterminer la valeur numérique de  $E_1$ .

- 3)a) Donner les schémas de Lewis des molécules suivantes:  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{O}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  .
  - 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  $\text{H}_2\text{O}$  en proposant une valeur approximative de l'angle  $\theta$  entre les deux liaisons covalentes.

### 4) Étude de l'ozone $\text{O}_3$ .

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)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène est un acide faible de  $\text{pK}_a = 11,6$ . 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) 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  $E_1 = f(\text{pH})$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .)

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 cm<sup>3</sup> de la solution diluée par une solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,025 mol.L<sup>-1</sup>. Il faut alors verser 15,3 cm<sup>3</sup> de la solution de permanganate de potassium pour que la coloration violette persiste.

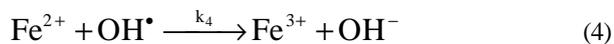
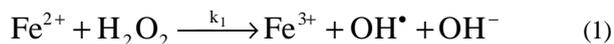
a) Sachant qu'il n'apparaît aucun précipité lors de cette réaction, écrire la réaction de dosage et montrer qu'elle est quantitative.

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 Fe<sup>2+</sup>. On a proposé le mécanisme suivant :



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

2) Donner le bilan de ce mécanisme? Peut-on qualifier les ions Fe<sup>2+</sup> de catalyseur ? Pourquoi?

3) Donner l'expression de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction des constantes de vitesse k<sub>i</sub> 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 OH<sup>•</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

### IV) Binaire solide/liquide H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

On donne sur une feuille séparée le binaire solide /liquide  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ , dans lequel  $x(\text{H}_2\text{O}_2)$  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  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  de fraction molaire  $x(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2$ .

Tracer l'allure de sa courbe de refroidissement  $T = f(t)$  donnant les variations de la température T du système (T variant de  $10^\circ\text{C}$  à  $-60^\circ\text{C}$ ) 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 :**

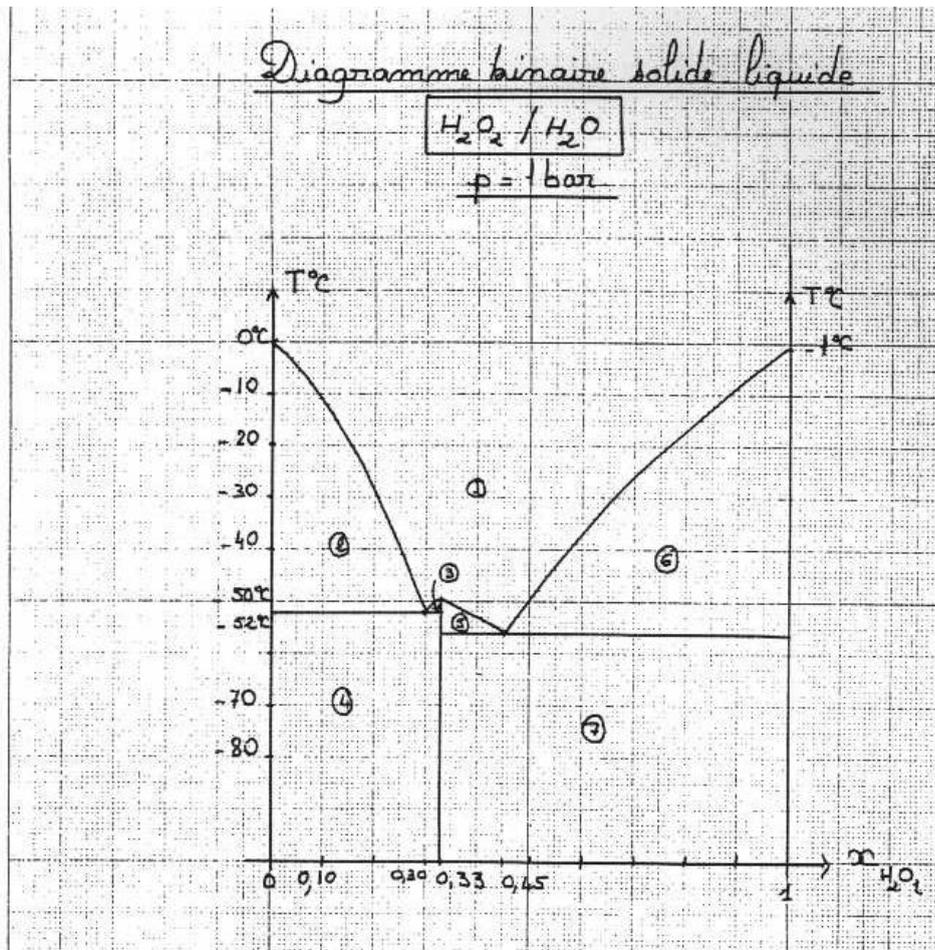
**REGLE DE SLATER**

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	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{2(\text{g})}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$E^0(\text{V})$	0,68	1,77	1,23	1,69	0,77

**Diagramme binaire :**

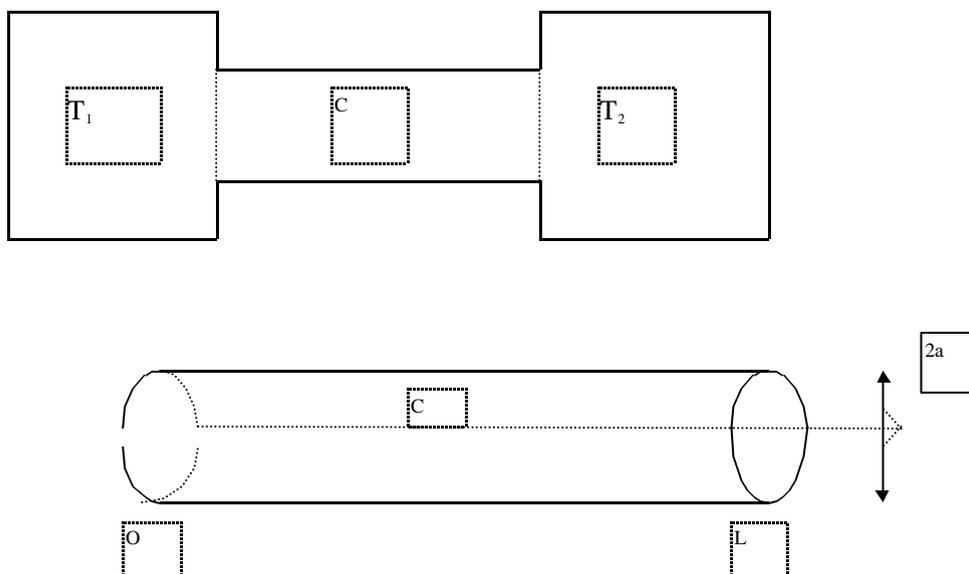


- THERMODYNAMIQUE -

Le problème traite divers aspects des phénomènes de diffusion thermique.

Deux réservoirs sont reliés par une conduite cylindrique, de longueur  $L$ , de section droite  $S$ . 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  $\rho$ , de chaleur massique  $c$ , de conductivité thermique  $\lambda$  (toutes ces grandeurs sont des constantes caractéristiques du fluide).



**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  $d\mathbf{t} = sdx$  un volume élémentaire de conduite ( et le fluide qu'elle contient) situé entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ .

1) Evaluer les transferts thermiques  $dQ_e$  et  $dQ_s$  à travers les sections d'abscisse  $x$  et  $x+dx$  de  $d\mathbf{t}$ , pendant le temps  $d t$ . En déduire l'équation différentielle satisfaite par la température  $T(x)$  dans la conduite.

2)

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

3a) 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  $dS_e$  et  $dS_s$ , à travers les sections d'abscisse  $x$  et  $x + dx$  de  $d\mathbf{t}$  pendant le temps  $d t$ . Montrer alors qu'il est possible de définir un vecteur « courant d'entropie » de diffusion tel que :

$$\vec{j}_s = -\mathbf{l} \frac{\text{grad } T}{T}$$

En effectuant un bilan entropique, déterminer l'entropie volumique  $s_C$  créée par unité de temps, en fonction de  $\mathbf{l}$  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  $dQ_{ext}$  caractérise l'échange du volume  $d\mathbf{t}$  avec l'extérieur, supposé à température constante  $T_0$ ,

pendant  $d t$ .  $d Q_{ext}$  est proportionnel à la surface latérale  $d S_1$  de  $d t$  et à l'écart de température  $(T(x) - T_0)$

$$d Q_{ext} = -a(T(x)-T_0)d S_1 d t$$

où  $a$  est une constante positive. Rééfectuer 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  $a$ ,  $I$ ,  $\lambda$  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  $a$  :  $a_1 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $a_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . Calculer les deux valeurs correspondantes de  $d$ .

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

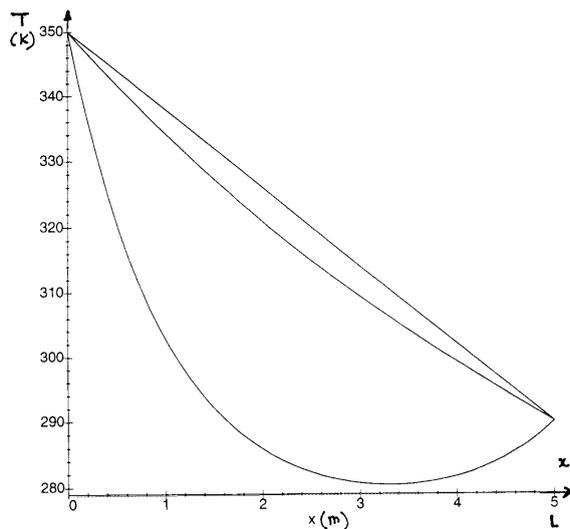


Figure 2

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  $a$ .

c) On note  $P'$  la puissance traversant une surface latérale de conduite de longueur  $a/2$  ( qui correspond donc à une surface latérale  $S_1 = p a^2 = S$ ). 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  $\vec{v} = v \vec{e}_x$ . 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  $dm$  traversant toute section  $S$  de la conduite pendant un temps  $dt$  en fonction de  $r$ ,  $S$ ,  $v$  et  $dt$ .

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  $t + dt$ , montrer

que: 
$$j_Q(x) + r v h(x) = \text{cste}$$

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  $I$ ,  $r$ ,  $c$ ,  $v$ .

On donne:  $r = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   $|v| = 0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   $I = 0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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.

12) Evaluer les transferts d'entropie  $dS_e$  et  $dS_s$  à travers les sections d'abscisse  $x$  et  $x + dx$  de  $dt$

pendant le temps  $dt$  et montrer l'existence d'un nouveau courant d'entropie de convection  $\vec{j}_{Sv}$ , qu'on exprimera en fonction des données. En déduire l'entropie volumique  $s_c$  créée dans  $dt$  par unité de temps. Commenter.