

## 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<sup>e</sup> ligne et de la 16<sup>e</sup> 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 :  $O_g \rightarrow O_g^+ + e^-$ , 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 :

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

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

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

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

$$E_1 = 2 \times (-13,6) \times \left[ \frac{Z - \sigma(1s)}{1} \right]^2 + 6 \times (-13,6) \times \left[ \frac{Z - \sigma(2)}{2} \right]^2$$

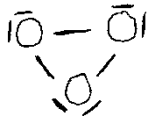
I.2.d)  $E_1 = -2154 \text{ eV}$

I.3.a)  $\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H}$  ;  $\bar{\text{O}} = \bar{\text{O}}$  ;  $\text{H} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{O}} - \text{H}$

I.3.b) dans  $\text{H}_2\text{O}$ , n.o. = -II ; dans  $\text{O}_2$ , n.o. = 0 ; dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , n.o. = -I.

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  $109^\circ$ . (précisément,  $104,5^\circ$ )

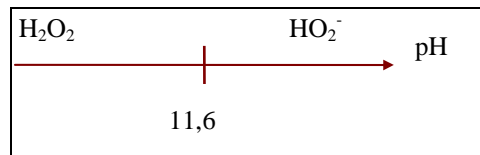
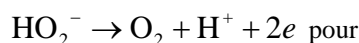
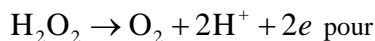
I.4)



Une telle molécule, vue sa symétrie, ne posséderait pas de moment dipolaire. On peut donc proposer la

structure suivante :  $\bar{\text{O}} = \overset{+}{\text{O}} - \overset{-}{\text{O}}$ , 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)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$



pH < 11,6 ou

pH > 11,6

$\pi = 0,68 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{H}^+]^2 p_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$  pour la première écriture. En utilisant  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ , on obtient :

$$\pi = 0,68 - 0,03 pK_a + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{H}^+] p_{\text{O}_2}}{[\text{HO}_2^-]}. \text{ On déduit donc :}$$

$$\text{pH} < 11,6 \quad \pi = 0,68 - 0,06 pH$$

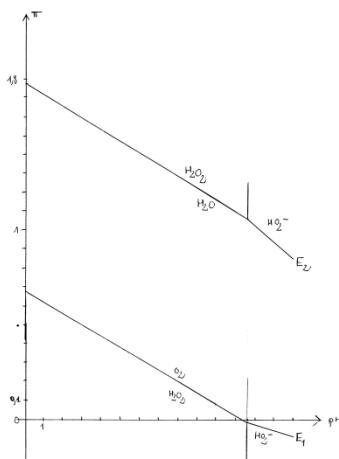
$$\text{pH} > 11,6 \quad \pi = 0,68 - 0,03 pK_a - 0,03 pH = 0,332 - 0,03 pH$$

I.4.b)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  pour pH < 11,6 ou  $\text{HO}_2^- + 2e^-$

$$\pi = 1,77 + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ et, en utilisant le } K_a,$$

$$\pi = 1,77 + 0,03 pK_a + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{H}^+]^3 [\text{HO}_2^-]. \text{ On déduit :}$$

$$\text{pH} < 11,6 \quad \pi = 1,77 - 0,06 pH$$



$$pH > 11,6 \quad \pi = 1,77 + 0,03 pK_a - 0,09 pH = 2,118 - 0,09 pH$$

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

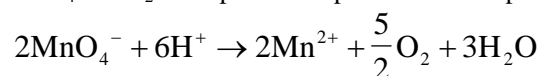
$$II.3) H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2} O_2 \quad ; \text{ la constante de cette équilibre est : } K = \frac{p_{O_2}^{1/2}}{[H_2O_2]}$$

potentiels, on obtient :  $\log_{10} K = \frac{1,77 - 0,68}{0,06}$  soit  $K = 10^{18,16} = 1,47 \cdot 10^{18}$

II.4.a)  $\pi = 0,77$  V. 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  $H_2O$ .

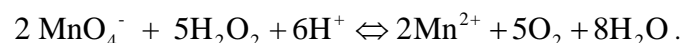
II.4.b)  $MnO_4^- + 4H^+ + 4e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$  donne un potentiel apparent de  $1,69 - 0,08pH$ , lequel se trouve entre  $E_1$  et  $E_2$ . On peut donc raisonner comme précédemment.

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  $O_2/H_2O$ . Cette réaction est thermodynamiquement possible, puisque le potentiel du couple  $MnO_4^-/MnO_2$  est supérieur au potentiel du couple  $O_2/H_2O$ . 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)  $MnO_4^-$  est un oxydant qui oxyde l'eau oxygénée ; l'espèce réduite de Mn n'est pas solide, c'est donc  $Mn^{2+}$ .

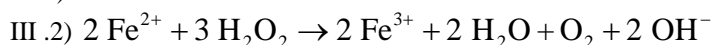


Cette réaction est quantitative car le potentiel standard du couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  est supérieur au potentiel du couple  $O_2/H_2O_2$ .

II.5.b) A l'équivalence, on est dans les proportions stoechiométriques :  $\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5}$

ou n désigne les nombres de moles., d'où  $c(H_2O_2) = \frac{5}{2} \times 0,025 \times \frac{15,3}{10} = 0,096$

III.1) mécanisme radicalaire.



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

$$III.3) \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_2[OH^\bullet][H_2O_2] - k_3[HO_2^\bullet][H_2O_2] \quad (I)$$

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.

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = 0 = k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_2[OH^\bullet][H_2O_2] + k_3[HO_2^\bullet][H_2O_2] - k_4[Fe^{2+}][OH^\bullet] \quad (II)$$

$$\text{et } \frac{d[HO_2^\bullet]}{dt} = 0 = k_2[OH^\bullet][H_2O_2] - k_3[HO_2^\bullet][H_2O_2] \quad (III)$$

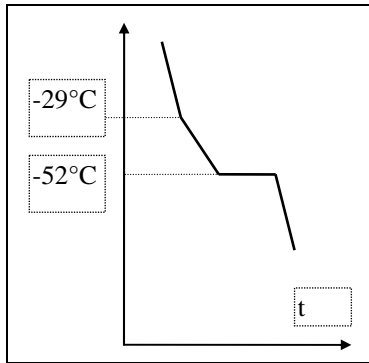
En additionnant (II) et (III), on obtient  $[OH^\bullet] = \frac{k_1}{k_4}[H_2O_2]$ , qu'on report dans (III) pour obtenir

$$[HO_2^\bullet] = \frac{k_2 k_1}{k_3 k_4}[H_2O_2]. \text{ On reporte ces deux égalités dans (I), ce qui donne :}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] - 2 \frac{k_2 k_1}{k_4}[H_2O_2]^2$$

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

IV.2)



- zone 1 : liquide, comprenant  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 zone 2 : liquide, comprenant  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , solide  $\text{H}_2\text{O}$   
 zone 3 : liquide, comprenant  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , solide = composé défini  
 zone 4 : solide  $\text{H}_2\text{O}$  et solide = composé défini  
 zone 5 : voir zone 4  
 zone 6 : liquide, comprenant  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , solide  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 zone 7 : solide  $\text{H}_2\text{O}_2$  et solide = composé défini

IV.4) Si on part d'un mélange liquide de fraction molaire en  $\text{H}_2\text{O}_2$  supérieure à 0,45, on peut par refroidissement obtenir des cristaux pur de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (zone 6).

Mais pour toute fraction molaire inférieure, la phase solide ne pourra être du

$\text{H}_2\text{O}_2$  et la phase liquide ne pourra s'enrichir que jusqu'à la composition du mélange eutectique.

THERMODYNAMIQUE

1) D'après la loi de Fourier,  $\delta Q_e = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x) \cdot \sigma \cdot dt$  et

$$\delta Q_s = \lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x+dx) \cdot \sigma \cdot dt$$

La variation d'énergie du volume  $\sigma dx$  pendant la durée  $dt$  vaut :  $\rho \sigma dx \cdot dT$  et cette variation est due aux

transferts thermiques calculés précédemment. On déduit :  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$

2) Le régime étant permanent, l'équation précédente devient :  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$  d'où la solution, compte tenu des

conditions aux limites :  $T = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1$

3.a.b.c)

électricité	conduction thermique
potentiel V	T
densité volumique de courant $\vec{j}$	densité de courant thermique $\vec{j}_{th}$
conductivité électrique K	conductivité thermique $\lambda$
loi d'Ohm locale $\vec{j} = -K \text{grad}(V)$	loi de Fourier $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad}(T)$
courant : $I = \iint \vec{j} \cdot d\vec{S}$	puissance thermique : $\phi = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$
loi d'ohm intégrale : $V_1 - V_2 = RI$	$T_1 - T_2 = R_{th} \phi$
$R = \frac{1 \text{ longueur}}{K \text{ section}}$	$R_{th} = \frac{1 L}{\lambda \sigma}$

3.d)  $R_{th} = 227,4 \text{ K.W}^{-1}$        $P = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}} = 0,264 \text{ W}$

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

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T} = \frac{-\lambda \text{grad} T \cdot \sigma \cdot dt}{T} = \vec{j}_s(x) \cdot \sigma \cdot dt$$

L'entropie créée entre les sections d'abscisses  $x$  et  $x+dx$  est :  $j_s(x) \cdot \sigma \cdot dt - j_s(x+dx) \cdot \sigma \cdot dt =$

$$-\frac{\partial j_s}{\partial x} dx \cdot dt \cdot \sigma$$

avec  $\sigma dx = d\tau$ , on obtient, en notant  $s_c$  l'entropie volumique par unité de temps :  $s_c = \frac{-\partial j_s}{\partial x} = \frac{-\partial(-\frac{\lambda}{T} \frac{dT}{dx})}{\partial x}$

Le régime étant stationnaire par hypothèse, on obtient d'après 2), sachant que  $\frac{dT}{dx}$  est constant :

$$s_c = -\frac{\lambda}{T^2} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2$$

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 :

$$S_c = \int_{x=0}^L s_c(x) \cdot \sigma = \sigma \left( j_s(0) - j_s(L) \right) = \frac{\sigma \lambda}{L} (T_2 - T_1) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{1}{R_{th}} (T_2 - T_1) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

6) bilan identique au 1, en ajoutant  $\delta Q_{ext}$ , avec  $d\sigma_1 = 2\pi a \cdot dx$ . On obtient finalement :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} - 2 \frac{\alpha}{a} (T - T_0) = 0$$

7) En régime permanent, on a :  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{2\alpha}{a\lambda} (T - T_0) = 0$  soit  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{2\alpha}{a\lambda} T = -\frac{2\alpha}{a\lambda} T_0$ .

La solution générale de l'équation différentielle sans second membre sera en exponentiel de  $\sqrt{\frac{2\alpha}{a\lambda}} x$ .

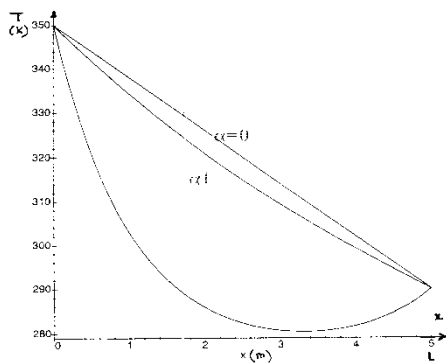


Figure 2

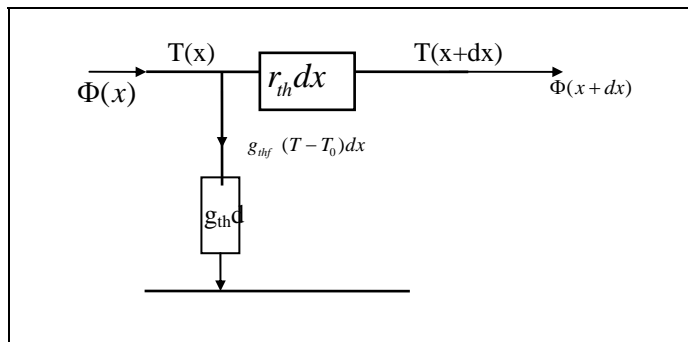
On posera  $d = \sqrt{\frac{a\lambda}{2\alpha}}$ . Les constantes d'intégration se

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.

A.N.  $d_1=5$  m      $d_2=0,935$  m

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

8.a) En posant  $\Phi(x) = j_{th}(x) \cdot \sigma = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \sigma$  la puissance thermique traversant la section d'abscisse x, le bilan



des puissances s'écrit comme une loi des noeuds :

$$\Phi(x) = \Phi(x + dx) - 2\pi a \alpha (T - T_0) dx$$

. En posant  $g_{thf} = 2\pi a \alpha$ , 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  $\Phi(x)$ , il se calcule également comme au 3., ce qui permet de donner la résistance

thermique entre les tranches  $x$  et  $x+dx$ , qui vaut  $\frac{1}{\lambda} \frac{dx}{\sigma}$ , d'où l'existence d'une résistance thermique linéique  $r_{th} =$

$\frac{1}{\lambda} \frac{1}{\sigma}$ . Le schéma équivalent est donné ci-contre.

$$8.b) r_{th} = 45,47 \text{ K.W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad g_{thf1} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad g_{thf2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

8.c) On supposera assez petit pour appliquer les formules locales. On a :  $P_0' = \alpha (T(0) - T_0) \sigma_1$  et

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \sigma, \text{ d'où } \frac{P_0'}{P_0} = \frac{\alpha (T(0) - T_0)}{\lambda \frac{\partial T}{\partial x}}. \text{ La pente } \frac{\partial T}{\partial x} \text{ à l'origine se lit sur la courbe ; on obtient :}$$

$\alpha$	0	$\alpha_1$	$\alpha_2$
$\frac{\partial T}{\partial x} (x=0) (\text{K} \cdot \text{m}^{-1})$		87	437
$\frac{P_0'}{P_0}$	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  $h(x) = c \cdot T(x) + \text{constante}$ . La constante peut être arbitrairement prise à 0.

$$10.a) \delta m = \rho \sigma v \delta t$$

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

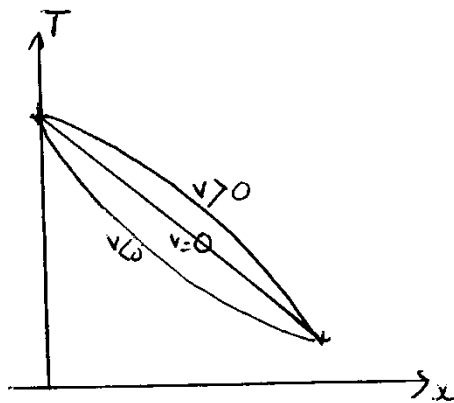
$$d(h). \delta m = (j_Q(x) - j_Q(x+dx)) \sigma \delta t = -dj_Q \cdot \sigma \delta t. \text{ On déduit l'égalité demandée.}$$

$$10.c) -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v c T = \text{cste}$$

$$11) T = A \exp\left(\frac{x}{D}\right) + B, \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont des constantes}$$

déterminées par les conditions aux limites et  $D = \frac{\lambda}{\rho v c}$

$= 3,35 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .  $D$  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 :



12) 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 :  $\delta m \cdot c \ln T(x) =$

$$\rho v \sigma dt \cdot c \cdot \ln T. \text{ On pourra poser } j_{sv} = \rho v \cdot c \cdot \ln T,$$

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  $-j_{sv}(x+dx)$ . On déduit que la convection crée une entropie  $-\sigma dj_{sv}$  dans la tranche d'épaisseur  $dx$ , par unité de temps.

$$-\sigma dj_{sv} = -\sigma d(\rho v \cdot c \cdot \ln T) = -\sigma \rho v \cdot c \cdot \frac{1}{T} dT = -\sigma \rho v \cdot c \cdot \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} dx. \text{ En divisant par } d\tau = \sigma dx, \text{ on obtient}$$

$s_c = -\frac{\rho v c}{T} \frac{dT}{dx}$ . Puisque  $\frac{dT}{dx}$  est a priori négatif, si  $v$  est positif, la création d'entropie par convection sera positive.