

**Partie I – Etude de régimes thermiques d’une machine à courant continu**

**I.A – Etude d’échanges thermiques en régime stationnaire**

I.A.1) a) En régime permanent,  $P_1 = P_2$ .

b) En régime permanent, le flux du vecteur densité de courant de chaleur est indépendant de la section du dispositif (c’est-à-dire de  $x$ ),  $P_1 = -S\lambda_{\text{air}} \frac{dT}{dx}$ , ce qui donne après intégration et utilisation des conditions

aux limites (en  $x = 0$ ),  $T(x) = T_1 - \frac{P_1}{S\lambda_{\text{air}}}x$ .

On applique la relation en  $x = e_2$ ,  $T_2 = T_1 - \frac{P_1}{S\lambda_{\text{air}}}e_2$ .

c)  $\mathcal{R}_2 = \frac{e_2}{S\lambda_{\text{air}}} = 2,8 \text{ K/W}$ .

I.A.2) a) Mêmes conditions que pour la question précédente,  $T_2 - T_3 = \frac{e_3}{S\lambda_{\text{fer}}}P_1$ .  $\mathcal{R}_3 = \frac{e_3}{S\lambda_{\text{fer}}} = 0,030 \text{ K/W}$ .

b)  $\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} = \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_3} = 93$

c)  $T_2 - T_3 \ll T_1 - T_2$ , on peut donc raisonnablement négliger les variations de température au sein du métal.

I.A.3) a) L’énoncé suppose le régime permanent et l’absence de convection, la température est alors continue.

b) En régime permanent, il n’y a pas d’accumulation de chaleur,  $P_1 = P_2 = P_0$  et  $P_3 = P_0 + P'_0$ .

On a alors  $T_1 - T_3 = \mathcal{R}_2 P_0$

I.A.4) a)  $\frac{T_3 - T_0}{P_3}$  est homogène à une résistance thermique et vaut  $\frac{1}{hS_3} = \mathcal{R}_4$ .  $\mathcal{R}_4 = 1,25 \text{ K.W}^{-1}$ .

b) De  $T_3 - T_0 = \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0)$  et  $T_1 - T_3 = \mathcal{R}_2 P_0$  on déduit

$$T_3 = T_0 + \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) \quad \text{et} \quad T_1 = T_0 + \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) + \mathcal{R}_2 P_0$$

Numériquement,  $T_3 = 110 \text{ °C}$  et  $T_1 = 230 \text{ °C}$ .

## I.B – Etude des échanges thermiques, en régime stationnaire, dans un moteur à courant continu

I.B.1) On se sert des résultats de la question I.A, comme  $\mathcal{R}_1$  et  $\mathcal{R}_3$  sont bien inférieures à  $\mathcal{R}_2$ , l'hypothèse est raisonnable.

$$I.B.2) P_0 = R_{01}(1 + \alpha\theta_1)I_1^2 \text{ et } P'_0 = R_{03}(1 + \alpha\theta_3)I_3^2$$

I.B.3) La diffusion est radiale, le flux thermique à travers la surface latérale d'un cylindre (de même axe que le moteur) de rayon  $r$  est  $P_0 = -\lambda_{\text{air}} \frac{dT}{dr} 2\pi r \ell_1$  est indépendant de  $r$  en régime permanent. En séparant les

variables, il vient  $P_0 \frac{dr}{r} = -\lambda_{\text{air}} 2\pi \ell_1 d\theta$  et après intégration  $P_0 = \frac{\lambda_{\text{air}} 2\pi \ell_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} (\theta_1 - \theta_3)$ .  $\mathcal{R}_2 = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{\lambda_{\text{air}} 2\pi \ell_1} = 2,9 \text{ K.W}^{-1}$ .

Avec  $r_2 - r_1 \ll r_1$ , on a  $\ln \frac{r_2}{r_1} \ll \frac{r_2 - r_1}{r_1}$  soit, en posant  $S_1 = 2\pi r_1 \ell_1$  et, comme dans la partie I.A,  $e_2 = r_2 - r_1$ ,

$$\mathcal{R}_2 = \frac{e_2}{S_1 \lambda_{\text{air}}}. \text{ L'erreur relative résulte du développement limité du logarithme à l'ordre 1, soit } \left| \frac{\ln(1+x) - x}{x} \right| \text{ avec } x = \frac{e_2}{r_1}. \text{ Numériquement, elle vaut 1,4 \%.}$$

$$I.B.4) \mathcal{R}_4 = \frac{1}{hS_3} \text{ et } S_3 = 2\pi r_3(\ell_3 + r_3) = 0,2 \text{ m}^2. \mathcal{R}_4 = 0,25 \text{ K.W}^{-1}.$$

I.B.5) Le système est décrit par les équations :

$$P_0 = R_{01}(1 + \alpha\theta_1)I_1^2 \quad P'_0 = R_{03}(1 + \alpha\theta_3)I_3^2 \quad \theta_3 = \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) \quad \theta_1 = \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) + \mathcal{R}_2 P_0$$

a) Moteur non alimenté,  $P_0 = P'_0 = 0$ ,  $\theta_1 = \theta_3 = 0$ ,  $T_1 = T_3 = T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

b) Moteur alimenté à l'arrêt,  $P_0 = 0$ ,  $\theta_3 = \theta_1 = \mathcal{R}_4 P'_0 = \mathcal{R}_4 R_{03}(1 + \alpha\theta_3)I_3^2$ , d'où  $\theta_3 = \theta_1 = \frac{\mathcal{R}_4 R_{03} I_3^2}{1 - \mathcal{R}_4 R_{03} \alpha I_3^2}$ .

$$A.N. : T_1 = T_3 = 29 \text{ }^\circ\text{C}$$

c) Moteur en fonctionnement : en prenant, par exemple,  $\theta_1 = 123 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\theta_3 = 19 \text{ }^\circ\text{C}$ , on obtient alors  $P_0 = R_{01}(1 + \alpha\theta_1)I_1^2 = 37 \text{ W}$  et  $P'_0 = R_{03}(1 + \alpha\theta_3)I_3^2 = 39 \text{ W}$  ce qui donne alors  $\theta_3 = \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) = 19 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\theta_1 = \mathcal{R}_4(P_0 + P'_0) + \mathcal{R}_2 P_0 = 126 \text{ }^\circ\text{C}$ . C'est cohérent.

$$\text{Avec } \alpha = 0, \theta_3 = \mathcal{R}_4(R_{01}I_1^2 + R_{03}I_3^2) = 15 \text{ }^\circ\text{C} \text{ et } \theta_1 = \mathcal{R}_4(R_{01}I_1^2 + R_{03}I_3^2) + \mathcal{R}_2 R_{01}I_1^2 = 86 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$T_3 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_1 = 86 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'approximation n'est pas assez précise pour  $T_1$ .

## I.C – Etude des échanges thermiques, en régime stationnaire (variable dans le temps), dans un moteur à courant continu

$$I.C.1) K_3 = m_3 C_{\text{fer}} = 3,3 \text{ kJ/K} \quad K_1 = \pi r_1^2 \ell_1 \rho_{\text{fer}} C_{\text{fer}} = 2,4 \text{ kJ/K} \quad K_2 = 2\pi r_1 e_2 \ell_1 \rho_{\text{air}} C_{\text{air}} = 5,0 \text{ kJ/K}$$

$$K_2 \ll K_1 \text{ et } K_3$$

$$I.C.2) \text{ a) } \delta Q_1 = P_0 dt - K_1 d\theta_1 \text{ (bilan immédiat)}$$

$$\text{ b) } \delta Q_3 - \delta Q_2 = P'_0 dt - K_3 d\theta_3$$

$$c) \delta Q_3 = \frac{\theta_3}{\mathcal{R}_4} dt$$

$$d) \delta Q_2 = \frac{\theta_1 - \theta_3}{\mathcal{R}_2} dt$$

$$e) \Delta_1 = -\Delta_2 = \frac{\theta_1 - \theta_3}{\mathcal{R}_2}$$

$$I.C.3) a) U_0 = (R_1 + R_4)I_1 + (L_1 + L_4)\frac{dI_1}{dt}$$

$$\tau_e = \frac{L_1 + L_4}{R_1 + R_4} = 39 \text{ ms}$$

$$\text{Equations du moteur : } J\frac{d\Omega}{dt} = \Phi I_1, U_0 = (R_1 + R_4)I_1 + \Phi\Omega, \tau_m = \frac{J(R_1 + R_4)}{\Phi^2} = \frac{1/2\pi r_1^4 \ell_1 \rho_{\text{fer}}(R_1 + R_4)}{\Phi^2} = 24 \text{ ms}$$

Le régime transitoire thermique est beaucoup plus long que les régimes transitoires électrique et mécanique : du point de vue thermique, on peut considérer que les régimes permanents électrique et mécanique sont immédiats.

$$b) \quad i) \theta_1 = -10e^{-t/\tau_3} + 10 \quad \theta_3 = -10e^{-t/\tau_4} + 10 \text{ en } ^\circ\text{C}$$

$$ii) \theta_1 = -110e^{-t/\tau_3} + 120 \quad \theta_3 = -10e^{-t/\tau_4} + 20 \text{ en } ^\circ\text{C}$$

$$iii) \theta_1 = 110e^{-t/\tau_3} + 10 \quad \theta_3 = 10e^{-t/\tau_4} + 10 \text{ en } ^\circ\text{C}$$

iv) Le régime est périodique (situation analogue à une charge RL alimentée par un hacheur série)  
De 0 à  $t_1$ ,  $\theta_1 = (\theta_{1\text{min}} - 120)e^{-t/\tau_3} + 120$  avec  $\theta_1(t_1) = \theta_{1\text{max}} = (\theta_{1\text{min}} - 120)e^{-600/7600} + 120$

De  $t_1$  à  $t_2$ ,  $\theta_1 = (\theta_{1\text{max}} - 10)e^{-(t-t_1)/\tau_3} + 10$  avec  $\theta_1(t_1 = t_2) = \theta_{1\text{min}} = (\theta_{1\text{max}} - 10)e^{-180/7600} + 10$

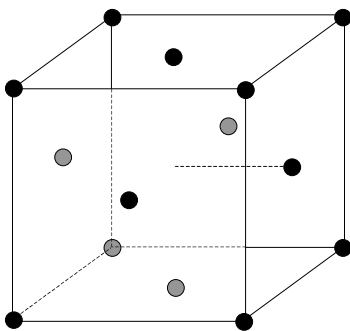
$$\text{La résolution du système } \begin{cases} \theta_{1\text{max}} = (\theta_{1\text{min}} - 120)e^{-600/7600} + 120 \\ \theta_{1\text{min}} = (\theta_{1\text{max}} - 10)e^{-180/7600} + 10 \end{cases} \text{ donne}$$

$$\theta_{1\text{max}} = 95,6 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ et } \theta_{1\text{min}} = 93,6 \text{ } ^\circ\text{C}, T_{1\text{max}} = 115,6 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ et } T_{1\text{min}} = 113,6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

## Partie II – Les fils électriques en cuivre

### II.A – Cristallographie du cuivre métallique

II.A.1)



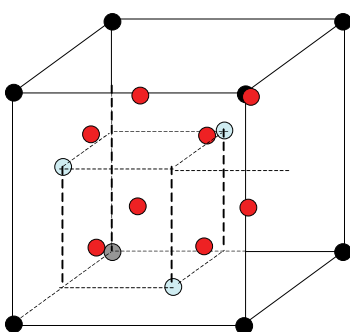
II.A.2) Il y a 4 atomes par maille en contact le long d'une petite diagonale :

$$4r_{\text{Cu}} = a\sqrt{2} \text{ et } \rho_{\text{Cu}} = \frac{4M_{\text{Cu}}}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{Cu}}}{N_A \rho_{\text{Cu}}}} = 162 \text{ pm} \quad r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128 \text{ pm}$$

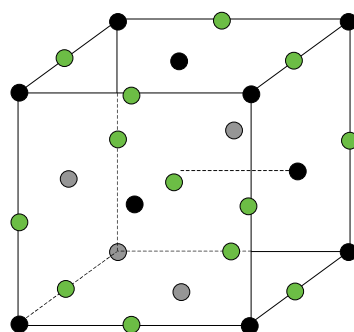
II.A.3)  $C = \frac{4(4/3)\pi r_{\text{Cu}}^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$  C'est la compacité maximale pour un empilement de sphères dures identiques.

II.A.4) Coordination 12

II.A.5) Sites T



Sites O



Sites T : au centre des 8 cubes de coté  $a/2$ , il y en a 8 par maille.

Contact le long de la grande diagonale d'un cube de coté  $a/2$  :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} \triangleright 2(r_T + r_{\text{Cu}}), r_T \triangleleft \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r_{\text{Cu}} = 29 \text{ pm.}$$

Sites O : au milieu des arêtes et au centre de

la maille, il y en a 4 par maille. Contact le long d'une arête :  $a \gg 2(r_O + r_{Cu})$ ,  $r_O \ll (\sqrt{2} - 1)r_{Cu} = 53 \text{ pm}$ .

II.A.6) Cu et Zn ont pour numéros atomiques 29 et 30, leurs rayons sont sûrement très voisins. Il s'agit donc d'un alliage de substitution, les atomes de zinc n'ayant pas la place de s'insérer dans les sites du cristal de cuivre.

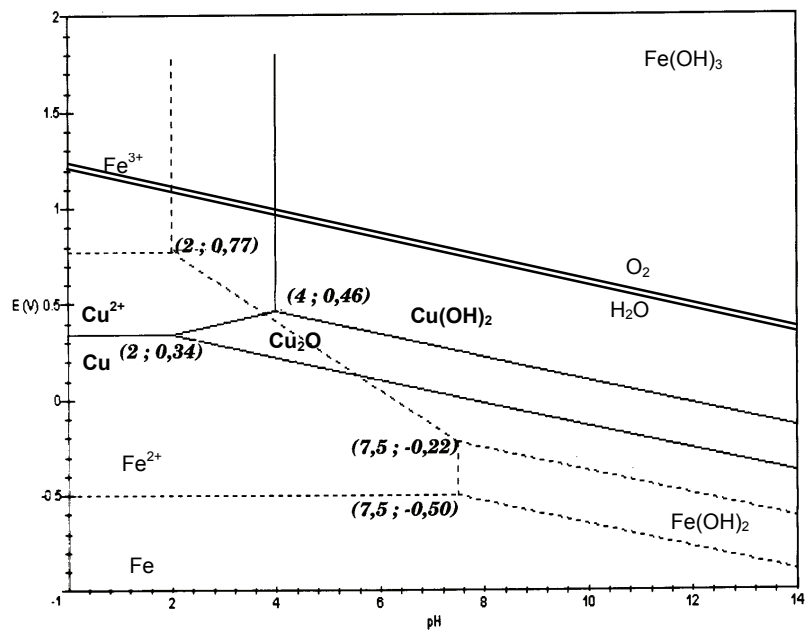
## II.B – Lixiviation d'un minerai de cuivre et purification de la solution obtenue

II.B.1) La lixiviation sert à solubiliser le cuivre :  $\text{CuO} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

II.B.2) Les hydroxydes, présents en milieu basique, apparaissent à droite du diagramme. De bas en haut dans le diagramme, le nombre d'oxydation du cuivre augmente.

II.B.3)  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$  sont deux espèces non chargées, la pente de la frontière vaut  $-0,06 \text{ (V par unité pH)}$  : le potentiel standard est l'ordonnée à l'origine de cette droite,  $E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) = 0,46 + 4 \cdot 0,06 = 0,70 \text{ V}$ .

On détermine le produit de solubilité  $K's$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à partir de la frontière verticale entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  : point de coordonnées  $(2; 0,34)$ ,  $K's = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-20}$ ,  $\text{p}K's(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$ .



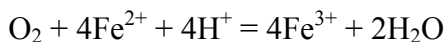
Pour le produit de solubilité  $K's$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , on utilise la droite précédente d'équation :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - 0,06 \text{pH} + 0,06 \log \frac{K's}{K_e \sqrt{K's}} = E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) - 0,06 \text{pH}$$

$$\text{Alors, } K_s = K's^2 10^{-2 \left( \frac{E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}{0,06} \right)} / K_e^2$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,16 \text{ V}, K_s = 10^{-30}, \text{p}K_s = 30.$$

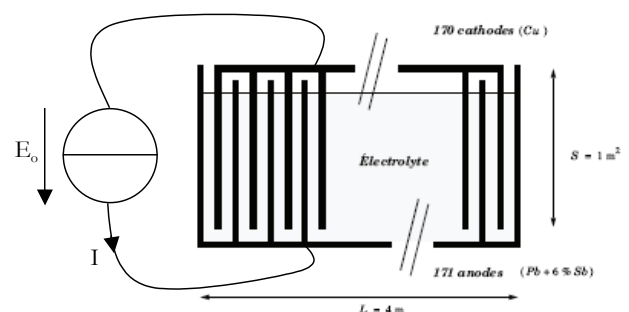
II.B.4) Le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  a pour potentiel  $1,23 - 0,06 \text{pH}$  (cf diagramme). L'oxygène oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  :



II.B.5) On augmente le pH pour que le  $\text{Fe}^{3+}$  précipite sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sans que  $\text{Cu}^{2+}$  ne devienne solide sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  : on se place donc à un pH compris entre 2 et 4. En filtrant, on élimine alors  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  solide.

## II.C – Electrolyse de la solution sulfurique de sulfate de cuivre

II.C.1)



II.C.2) Réductions possibles à la cathode :

$H^+$  en  $H_2$  ( $E^\circ = 0$  V),  $Cu^{2+}$  en  $Cu$  ( $E^\circ = 0,34$  V) et  $SO_4^{2-}$  en  $S_2O_8^{2-}$  ( $E^\circ = -0,20$  V).

Oxydations possibles à l'anode :  $H_2O$  en  $O_2$  ( $E^\circ = 1,23$  V) et  $SO_4^{2-}$  en  $S_2O_8^{2-}$  ( $E^\circ = 2,00$  V).

La réaction la plus facile thermodynamiquement correspond à l'écart de potentiel le plus faible, ici la réduction du cuivre et l'oxydation de l'eau :  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$  et  $2H_2O = O_2 + 4e^- + 4H^+$ .

La réaction-bilan de l'électrolyse est donc  $2Cu^{2+} + 2H_2O = O_2 + 2Cu + 4H^+$ .

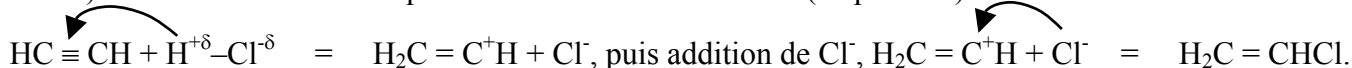
a) La concentration de la solution cuivrique passe de  $c_1$  à  $c'_1$  pendant la durée  $T$ ,  $jST = 2F(4 m^3)(c_1 - c'_1)$ ,  
 $T = \frac{2F(4 m^3)(c_1 - c'_1)}{jS} = 6500$  s = 1 h 48'.

b) Les 170 cathodes voient leur masse passer  $m_c$  à  $m'_c$  pendant la durée  $T'$ ,  $jST'M_{Cu} = 2F(m'_c - m_c)170$ ,  
 $T' = \frac{2F(m'_c - m_c)170}{jSM_{Cu}} = 105$  h = 4 jours 8 h 45'.

## II.D – Polychlorure de vinyle plastifié (plastifiant : phtalate de dioctyle)

II.D.1)  $Cl_2$

II.D.2) Mécanisme en deux étapes : formation du carbocation (étape lente)



II.D.4) La vitesse de disparition du monomère est définie par  $v = -\frac{d[M]}{dt} = k_t[I^\bullet][M] + k_p[M] \sum_{j=1}^{n-1} [IM_j^\bullet]$ .

On écrit le principe de l'état stationnaire pour  $I^\bullet$ ,  $IM^\bullet$  et  $IM_j^\bullet$  ( $2 < j < n$ ),

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2k_a[I_2] - k_t[I^\bullet][M] \quad (1) \quad \frac{d[IM^\bullet]}{dt} = 0 = k_t[I^\bullet][M] - k_p[M][IM^\bullet] - k_r[IM^\bullet] \left( \sum_{j=1}^n [IM_j^\bullet] + [IM^\bullet] \right) \quad (2)$$

$$\frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = 0 = k_p[M][IM_{j-1}^\bullet] - k_p[M][IM_j^\bullet] - k_r[IM_j^\bullet] \left( \sum_{p=1}^n [IM_p^\bullet] + [IM_j^\bullet] \right) \quad (3)$$

Notons  $\sum_{j=1}^n [IM_j^\bullet] = \sigma_n$  et sommons les relations (1), (2) et (3) pour  $j$  variant de 2 à  $n$ ,

$$0 = 2k_a[I_2] - k_p[M][IM_n^\bullet] - k_r\sigma_n^2 - k_r \sum_{p=1}^n [IM_p^\bullet]^2$$

II.D.5) Dans l'hypothèse des chaînes longues,  $n \rightarrow \infty$  ;  $\forall j, [IM_j^\bullet] \ll \sigma$  et  $k_t[I^\bullet][M] \ll k_p[M]\sigma$ ,

$$v = k_p[M]\sigma = k_p[M] \sqrt{\frac{2k_a[I_2]}{k_r}}, \text{ ordre global } 3/2.$$

## II.E – Polysiloxane ou silicone

II.E.1)  $(C_6H_5)_2SiCl_2 + 2H_2O = 2HCl + C_{12}H_{12}SiO_2$  Substitution nucléophile

