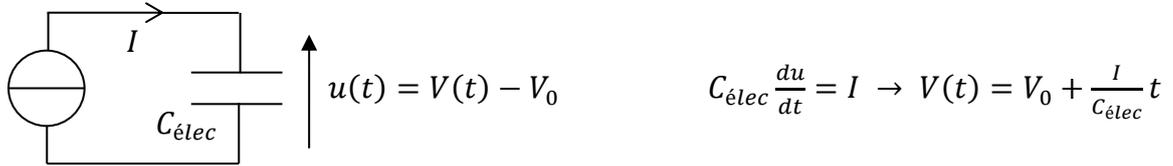


Problème 1

1) $C_v = 1,25 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ $C = 1,25 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $C \frac{dT}{dt} = P \rightarrow T(t) = T_0 + \frac{P}{C} t$ Durée : **10 mn**

Les analogues électriques de la température, la capacité thermique et la puissance sont respectivement **le potentiel, la capacité électrique et l'intensité**. Le montage électrique analogue est le suivant :



2) $S_p = 2(a + b)h = 65 \text{ m}^2$ $C_{mur} = \rho S_p L c = 2,1 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \gg C$ La durée a été sous-estimée.

3) $\vec{j} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$ Le signe moins témoigne du caractère **irréversible** de la conduction thermique, le transfert thermique va toujours du corps **chaud vers** le corps **froid**. Le flux de \vec{j} correspond à la puissance thermique, l'unité de j est $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. $[\lambda] = \text{M} \cdot \text{L} \cdot \text{T}^{-3} \cdot \Theta^{-1} \rightarrow$ L'unité de λ est $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\rho c S dx \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} S dx \rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

4) En régime stationnaire $\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \rightarrow T(x) = \frac{T_{ext} - T_{int}}{L} x + T_{int}$ $T_{moy} = \frac{1}{L} \int_0^L T(x) dx = \frac{T_{ext} + T_{int}}{2}$

$j = \lambda \frac{T_{int} - T_{ext}}{L}$ **Indépendant de x** $P = S_p j = S_p \lambda \frac{T_{int} - T_{ext}}{L} = 6,5 \text{ kW}$ Une meilleure isolation s'impose !

5) $\vec{J}_{elec} = \gamma \vec{E} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$

$R_{mur} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$

Grandeurs électriques	\vec{J}_{elec}	I	V	γ	$R_{elec} = L/\gamma S$
Grandeurs thermiques	\vec{j}	P	T	λ	$R_{mur} = L/\lambda S_p$

6) Faisons un premier bilan de puissance : $P = C \frac{dT}{dt} + \Phi_{\rightarrow mur} = C \frac{d(T - T_{ext})}{dt} + \frac{T - T_{moy}}{R_{mur}/2}$

Il s'apparente à une loi au nœud entre R_1 et C_1 : $I = C_1 \frac{du_1}{dt} + \frac{u_1 - u_2}{R_1}$

On en déduit que $I \leftrightarrow P$, $C_1 \leftrightarrow C$, $R_1 \leftrightarrow \frac{R_{mur}}{2}$, $u_1(t) \leftrightarrow T(t) - T_{ext}$ et $u_2(t) \leftrightarrow T_{moy}(t) - T_{ext}$

Un deuxième bilan de puissance donne $\Phi_{\rightarrow mur} = C_{mur} \frac{dT_{moy}}{dt} + \Phi_{\rightarrow ext} = C_{mur} \frac{d(T_{moy} - T_{ext})}{dt} + \frac{T_{moy} - T_{ext}}{R_{mur}/2}$

Il est analogue à la loi au nœud entre R_2 et C_2 : $\frac{u_1 - u_2}{R_1} = C_2 \frac{du_2}{dt} + \frac{u_2}{R_2} \rightarrow C_2 \leftrightarrow C_{mur}$ et $R_2 \leftrightarrow \frac{R_{mur}}{2}$

En régime stationnaire, les condensateurs sont des interrupteurs ouverts, le circuit se résume à une maille

dans laquelle on reconnaît un pont diviseur de tension : $u_2 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} u_1 = \frac{u_1}{2}$ ($T_{moy} = \frac{T_{ext} + T_{int}}{2}$)

7) $\underline{Z}_2 = \frac{R_2}{1 + jR_2 C_2 \omega}$ $\underline{Z}_1 = \frac{R_2}{1 + jR_2 C_2 \omega} + R_1$ $\underline{i} = \underline{u}_1 \left(jC_1 \omega + \frac{1}{Z_1} \right)$

On poursuit le calcul : $\underline{i} = \underline{u}_1 \left(jC_1 \omega + \frac{1}{Z_1} \right) = \underline{u}_1 \frac{1 + jR_2 C_2 \omega + jR_1 C_1 \omega + jR_2 C_1 \omega - R_1 R_2 C_1 C_2 \omega^2}{R_1 + R_2 + jR_1 R_2 C_2 \omega}$

D'où le résultat demandé $\underline{U}_1 = I_0 \frac{R_1 + R_2 + jR_1 R_2 C_2 \omega}{1 + jR_2 C_2 \omega + jR_1 C_1 \omega + jR_2 C_1 \omega - R_1 R_2 C_1 C_2 \omega^2}$

8) A basse fréquence, les condensateurs se comportent en interrupteurs ouverts : $u_1 = (R_1 + R_2)i$

A haute fréquence, les condensateurs se comportent comme des interrupteurs fermés : $u_1 \rightarrow 0$

Tout ceci est confirmé par l'analyse asymptotique de (1) $\underline{U}_{10} = (R_1 + R_2)I_0$

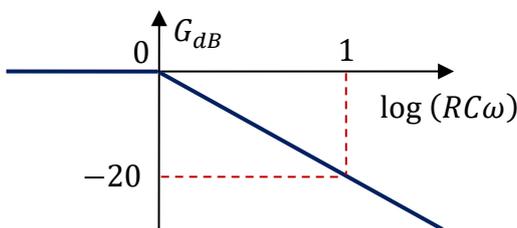
Si $C_2 \rightarrow 0$, les résistances R_1 et R_2 sont en série : $\underline{U}_1 = I_0 \underline{Z}_{(R_1+R_2)//C_1} = I_0 \frac{R_1+R_2}{1+j(R_1+R_2)C_1\omega}$

Si $C_2 \rightarrow \infty$, la résistance R_2 est court-circuitée : $\underline{U}_1 = I_0 \underline{Z}_{R_1//C_1} = I_0 \frac{R_1}{1+jR_1C_1\omega}$ En conformité avec (1)

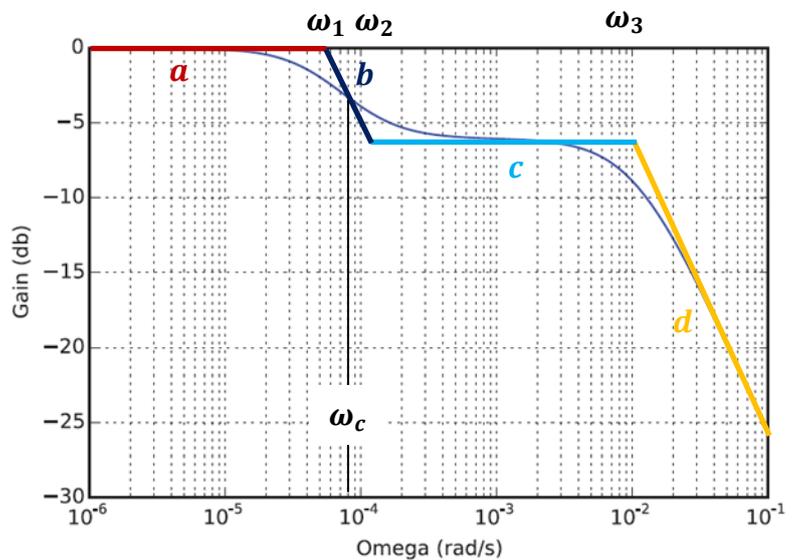
Le filtre est un **passse-bas**. $\underline{H} = \frac{1+j\frac{\alpha}{4}RC\omega}{1+j(1+\frac{\alpha}{2})RC\omega - \frac{\alpha}{4}R^2C^2\omega^2} = \frac{1+50jRC\omega}{1+101jRC\omega - 50R^2C^2\omega^2}$

9) $\underline{H}(\omega \rightarrow 0) = 1 \rightarrow G_{dB}(\omega \rightarrow 0) = 0$ $\underline{H}(\omega \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{jRC\omega} \rightarrow G_{dB}(\omega \rightarrow \infty) \sim -20 \log(RC\omega)$

Ces deux asymptotes se coupent en $\omega = \frac{1}{RC}$



$$\underline{H} = \frac{1 + j \frac{\omega}{\omega_2}}{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_1}\right) \left(1 + j \frac{\omega}{\omega_3}\right)}$$



Phase a ($\omega \ll \omega_1$) $\rightarrow |\underline{H}| \sim 1$

Phase b ($\omega_1 \ll \omega \ll \omega_2$) $\rightarrow |\underline{H}| \sim \frac{\omega_1}{\omega}$ (-20 dB par décade)

Phase c ($\omega_2 \ll \omega \ll \omega_3$) $\rightarrow |\underline{H}| \sim \frac{\omega_1}{\omega_2}$

Phase d ($\omega_3 \ll \omega$) $\rightarrow |\underline{H}| \sim \frac{\omega_1\omega_3}{\omega_2\omega}$ (-20 dB par décade)

On peut lire $\omega_1 = 6.10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$ $\omega_2 = 10^{-4} \text{ rad.s}^{-1}$ $\omega_3 = 10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$

$G_{dB}(\omega_c) = G_{dB}^{max} - 3 = -3 \text{ dB}$

On lit $\omega_c = 8.10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$

On peut aussi calculer ω_c : $|\underline{H}|(\omega_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow 2 \left(1 + \frac{\omega_c^2}{\omega_2^2}\right) \sim \left(1 + \frac{\omega_c^2}{\omega_1^2}\right) \rightarrow \omega_c \sim \frac{\omega_1\omega_2}{\sqrt{\omega_2^2 - \omega_1^2}} = 8.10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$

Le régime transitoire vérifie l'équation $\frac{d^2u_1}{dt^2} + \omega_3 \frac{du_1}{dt} + \omega_1\omega_3u_1 = 0$ car $\omega_3 \gg \omega_1$

$\rightarrow u_1(t) \sim Ae^{-\omega_3 t} + Be^{-\omega_1 t}$

Ce régime dure quelques $\tau = \frac{1}{\omega_1} \sim \frac{1}{\omega_c}$, c'est-à-dire **quelques heures**.

10) $R_i = e/\lambda_i S_p = 1,5.10^{-2} \text{ K.W}^{-1} = 10R_{mur}$ En effet ! On ajoute βR en série avec R_1 ou R_2 .

En régime stationnaire, $P_{min} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{11R_{mur}} = 6,1.10^2 \text{ W}$ C'est beaucoup mieux !

11) Si on choisit l'isolation **extérieure**, on remplace $R_2 = \frac{R}{2}$ par $(\beta + \frac{1}{2})R$ et R_1 demeure égale à $\frac{R}{2}$.

En régime permanent **stationnaire (!)** $\underline{U}_{10} = (\beta + 1)RI_0$ et $\underline{U}_{20} = (\beta + \frac{1}{2})RI_0$

$$\underline{H} = \frac{1+j\left(\frac{1+4\beta}{4+4\beta}\right)\alpha RC\omega}{1+j\left(1+\alpha\left(\beta+\frac{1}{2}\right)+\beta\right)RC\omega - \alpha\left(\frac{1}{4}+\frac{\beta}{2}\right)R^2C^2\omega^2} \sim \frac{1+186jRC\omega}{1+2111jRC\omega - 1050R^2C^2\omega^2} \rightarrow RC\omega'_1 = 5.10^{-4} < RC\omega'_2 = 5.10^{-3}$$

On retrouve un comportement analogue avec un palier intermédiaire, c'est la **courbe b**.

Si on choisit l'isolation **intérieure**, on remplace $R_1 = \frac{R}{2}$ par $(\beta + \frac{1}{2})R$ et R_2 demeure égale à $\frac{R}{2}$.

En régime permanent **stationnaire (!!)** $\underline{U}_{10} = (\beta + 1)RI_0$ et $\underline{U}_{20} = \frac{R}{2}I_0$

$$\underline{H} = \frac{1+j\left(\frac{1+4\beta}{4+4\beta}\right)\alpha RC\omega}{1+j\left(1+\frac{\alpha}{2}+\beta\right)RC\omega - \alpha\left(\frac{1}{4}+\frac{\beta}{2}\right)R^2C^2\omega^2} \sim \frac{1+186jRC\omega}{1+111jRC\omega - 1050R^2C^2\omega^2} \rightarrow RC\omega''_2 = 5.10^{-3} < RC\omega''_1 = 10^{-2}$$

Il y a inversion de rang entre ω''_1 et ω''_2 , le palier n'est plus possible, c'est la **courbe a**.

On lit $\omega_{c,a} = 5.10^{-4} \text{ rad.s}^{-1}$ et $\omega_{c,b} = 2,5.10^{-6} \text{ rad.s}^{-1} \rightarrow \tau_b \sim \frac{1}{\omega_{c,b}}$ c'est-à-dire **quelques jours**.

L'avantage de l'isolation par l'**extérieur** est **d'augmenter l'inertie thermique** de l'habitable en y incluant les murs. Ainsi, la durée du régime transitoire est plus grande.

Dans tous les cas, l'isolation ne remet pas en cause le comportement passe-bas, la période du cycle de fonctionnement du chauffage doit être la plus petite que possible du point de vue de la température.

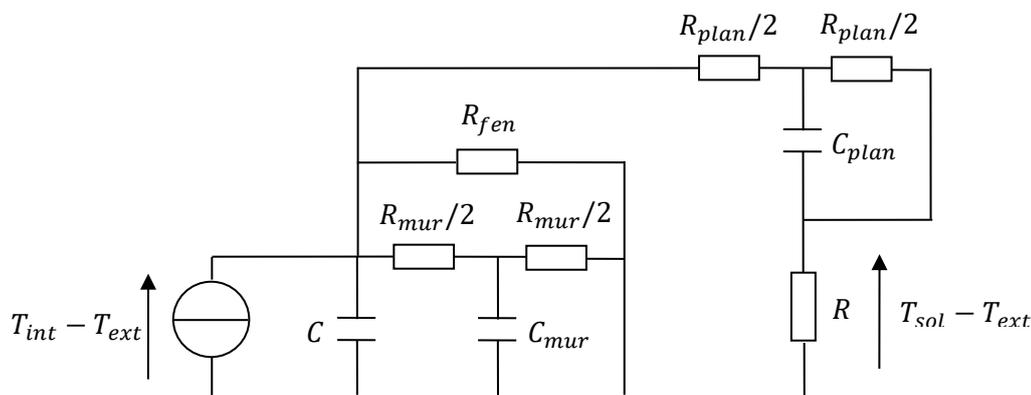
12) A l'interface entre une phase condensée et un fluide, il y a discontinuité de la température. La densité de flux conducto-convectif est proportionnelle à la différence de température (k en $W.K^{-1}.m^{-2}$).

$$\Phi = kS(T(L) - T_{ext}) \rightarrow R_e = \frac{1}{kS_p} = 1,5.10^{-3} K.W^{-1} = R_{mur} = \frac{R_i}{10}$$

La résistance thermique est plus grande, la puissance à délivrer est moindre ($\frac{T_{int} - T_{ext}}{12R_{mur}} = 5,6.10^2 W$)

Si la pièce est au rez-de-chaussée, il y a un transfert thermique entre la pièce et le sol à travers le plancher. On modélise cela par un ensemble $R_{plan}/2 - C_{plan} - R_{plan}/2$ semblable à celui du mur mais disposé entre T_{int} et T_{sol} (pas de montage en parallèle).

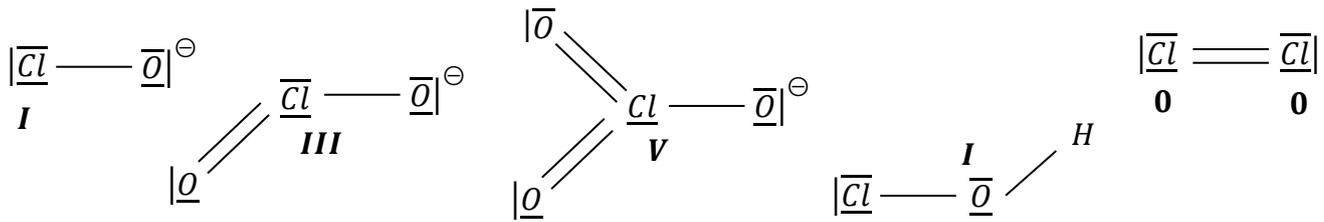
De même, il y a un transfert thermique à travers une fenêtre mais dans ce cas, on peut négliger la capacité thermique de celle-ci et se contenter d'une résistance R_{fen} placée elle en parallèle entre T_{int} et T_{ext} .



La multiplication des flux augmente évidemment la puissance de chauffage nécessaire.

On a négligé les **ponts thermiques** entre deux étages (plancher non isolé) et le **rayonnement**.

Problème 2



2) $\Delta_r S_1^0 = -18,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Le signe de $\Delta_r S_1^0$ n'était pas prévisible car $\sum_j \bar{v}_{gaz,j} = 0$
 $\Delta_r G_1^0(298 \text{ K}) = -8,31 * 298 * \ln 11,1 = -5,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

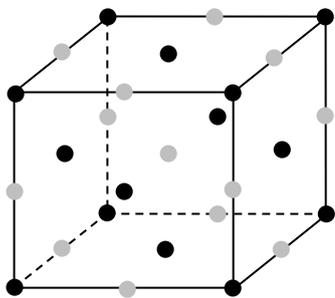
$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r G_1^0(298 \text{ K}) + 298 \Delta_r S_1^0 = -11,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Exothermique $\Delta_f H_{HClO}^0 = -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

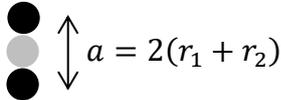
$\Delta_r G_1 = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K} \right) \rightarrow -\infty$ ($Q_r = 0$) Le système évolue dans le sens \rightarrow (Evidemment ! Quelle question ?)

$K = \frac{\alpha_{\acute{e}q}^2}{(1-2\alpha_{\acute{e}q})^2} = 11,1 \rightarrow \alpha_{\acute{e}q} = 0,435$ 43,5 % de H_2O 43,5 % de Cl_2O 13 % de $HClO$

La pression n'est pas un facteur influent car elle est absente des expressions de Q_r et K ($\sum_j \bar{v}_{gaz,j} = 0$)

3) La coordinence est le nombre de plus proches voisins. Elle vaut 6 à la fois pour Na^+ et Cl^- .



$\bullet Na^+$ $\bullet Cl^-$ $\rho = \frac{4(M_{Cl} + M_{Na})}{N_A a^3} \rightarrow a = 565 \text{ pm}$ 

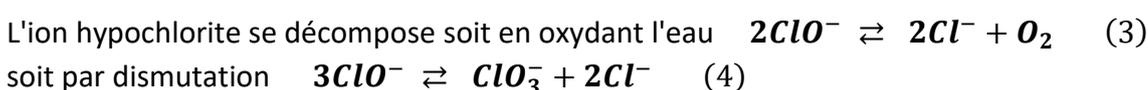
La somme $r_1 + r_2$ est légèrement plus petite que $r_{Cl^-} + r_{Na^+}$ ce qui confirme d'une part le **contact anion-cation** et d'autre part le caractère **légèrement covalent** de la liaison $Na - Cl$.



On ajoute de la soude à une solution aqueuse de Cl_2 permettant ainsi la **dismutation** de celui-ci en ClO^- et Cl^- : $Cl_2 + 2HO^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O$

Un litre d'une solution à 2,6 % contient potentiellement 27 grammes de Cl_2 donc **0,38 mole d'ion hypochlorite** ($M_{Cl_2} = 71 \text{ g}$). Un litre d'une solution à 9,6 % contient **1,6 mole d'ion hypochlorite**.

La réaction étant **exothermique**, un refroidissement est nécessaire.



$$E_{ClO^-/Cl^-}^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[ClO^-]^2}{[Cl^-]^2}\right) = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) \Leftrightarrow K_3 = 10^{\frac{4(E_{ClO^-/Cl^-}^0 - E_{O_2/H_2O}^0)}{0,06}} = \mathbf{10^{33,3}}$$

$$E_{ClO^-/Cl^-}^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[ClO^-]^2}{[Cl^-]^2}\right) = E_{ClO_3^-/ClO^-}^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[ClO_3^-]}{[ClO^-]}\right) \Leftrightarrow K_4 = 10^{\frac{4(E_{ClO^-/Cl^-}^0 - E_{ClO_3^-/ClO^-}^0)}{0,06}} = \mathbf{10^{27,3}}$$

5) L'absorbance d'une solution est $A = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$

On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance $\lambda = \mathbf{630 \text{ nm}}$ afin de travailler avec le maximum de sensibilité.

Il y a **complémentarité**, l'absorption va du jaune au rouge, la solution est bleue.

A l'aide d'une **pipette jaugée**, on prélève **10 mL** de solution mère que l'on verse dans une **fiolle jaugée** de 25 mL. On complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

$A = \varepsilon_\lambda l c$ Avec ε_λ le coefficient d'extinction molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, l la longueur de la cuve en **cm** et c la concentration en $mol \cdot L^{-1}$

La régression linéaire de $A(c)$ est satisfaisante ($r^2 = \mathbf{0,9996}$), la loi est vérifiée.

Le soluté E133 n'est pas le seul à absorber la lumière, le solvant eau et les parois de la cuve le font aussi. D'où la nécessité de réaliser le blanc, c'est-à-dire une **tare** du spectromètre avec une **cuve remplie d'eau**.

Dans le cadre d'une étude de cinétique de réaction, le relevé **instantané** de l'absorbance au cours du temps, sans prélèvement, est un atout essentiel. On suit en continu la concentration $c(t)$.

6) Il y a **dégénérescence** d'ordre car $n_1 = c_1 V_1 \ll n_2 = c_2 V_2 \rightarrow v \sim k \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^\beta c^\alpha(t) = k_{app} c^\alpha(t)$

7) Si $\alpha = 1$, $\frac{dc}{c} = -k_{app} dt \rightarrow \ln\left(\frac{c}{c_1}\right) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app} t$

Par régression linéaire ($r^2 = 0,9997$), on obtient $k_{app} = \mathbf{0,277 \text{ min}^{-1}}$

8) Il y a encore **dégénérescence** d'ordre (même si c'est un peu limite) $\rightarrow \ln\left(\frac{c'}{c_1}\right) = \ln\left(\frac{A'}{A_0}\right) = -k'_{app} t$

On remarque qu'une valeur d'absorbance donnée est obtenue pour un temps deux fois plus grand.

On en déduit que $k'_{app} = \frac{1}{2} k_{app} \rightarrow \left(\frac{c_3}{c_2}\right)^\beta = \frac{1}{2} \rightarrow \beta = \mathbf{1}$ Enfin, $k = \mathbf{542 \text{ L} \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$