

# Programme de Colle PSI

*Semaine 5 : du 9 au 13 octobre*

La diffusion thermique et la diffusion de particules peuvent faire l'objet d'exercices sans restriction. A partir de mercredi, on pourra proposer des exercices de thermochimie ( $H$  et  $G$ )

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>2.3. Diffusion de particules</b>	
Les différents modes de transfert de particules : diffusion et convection.	Citer les deux modes de transfert de particules.
Vecteur densité de courant de particules $\mathbf{j}_N$ .	Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur $\mathbf{j}_N$ à travers une surface orientée.
Loi de Fick.	Énoncer et utiliser la loi de Fick.
Bilan de particules.	Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.
Équation de diffusion.	Établir l'équation de diffusion. Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.
Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>2.2. Transfert thermique par conduction</b>	
<b>2.2.1. Formulation infinitésimale des principes de la thermodynamique</b>	
Premier principe. Deuxième principe : $dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec $\delta S_e = \delta Q/T_0$ pour une évolution monotherme.	Énoncer et exploiter les principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire. Utiliser avec rigueur les notations $d$ et $\delta$ en leur attachant une signification.
<b>2.2.2. Équation de la diffusion thermique</b>	
Les différents modes de transfert thermique : diffusion, convection et rayonnement.	Décrire les trois modes de transfert thermique.
Flux thermique. Vecteur densité de courant thermique $\mathbf{j}_Q$ .	Exprimer le flux thermique comme le flux du vecteur $\mathbf{j}_Q$ à travers une surface orientée.
Équilibre thermodynamique local.	Énoncer l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. Utiliser les champs scalaires intensifs (volumiques ou massiques) associés à des grandeurs extensives de la thermodynamique.
Loi de Fourier.	Énoncer et utiliser la loi de Fourier. Citer quelques ordres de grandeur de conductivité thermique dans les conditions usuelles : air, eau, béton, acier.
Bilan d'énergie.	Établir, pour un milieu évoluant à volume constant, l'équation locale traduisant le premier principe dans le cas d'un problème ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques. Utiliser une généralisation admise en géométrie quelconque à l'aide de l'opérateur divergence et son expression fournie.

Équation de la diffusion thermique.	<p>Établir l'équation de diffusion thermique avec ou sans terme source.</p> <p>Analyser une équation de diffusion en ordre de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle.</p> <p>Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.</p> <p><u>Capacité numérique</u> : à l'aide d'un langage de programmation, résoudre l'équation de la diffusion thermique à une dimension par une méthode des différences finies dérivée de la méthode d'Euler explicite de résolution des équations différentielles ordinaires.</p>
Conditions aux limites.	<p>Exploiter la continuité du flux thermique.</p> <p>Exploiter la continuité de la température pour un contact thermique parfait.</p> <p>Utiliser la relation de Newton (fournie) à l'interface solide-fluide.</p>
<b>2.2.3. Régime stationnaire, ARQS</b>	
Résistance ou conductance thermique.	<p>Définir la notion de résistance thermique par analogie avec l'électrocinétique et énoncer les conditions d'application de l'analogie.</p> <p>Établir l'expression de la résistance thermique d'un cylindre calorifugé latéralement.</p> <p>Exploiter des associations de résistances thermiques en série ou en parallèle.</p>
Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>7.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques</b>	
<p>État standard. Enthalpie standard de réaction.</p> <p>Loi de Hess.</p> <p>Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.</p>	<p>Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.</p> <p>Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.</p>
<p>Effets thermiques en réacteur monobare :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;</li> <li>- variation de température en réacteur monobare, adiabatique.</li> </ul>	<p>Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur.</p> <p>Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.</p> <p><b>Mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.</b></p>

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques</b>	
Enthalpie libre.	Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T).
Paramètres intensifs.	Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.



Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.  <b>Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.</b>
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

## I Questions de cours à choisir parmi celles-ci

### 1. Formation du complexe cuivre-ammoniac

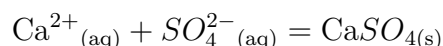
On considère à 298 K un bécher contenant 20 mL d'ammoniacque (solution aqueuse d'ammoniac) de concentration  $c_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On précise l'équation-bilan suivante et la constante d'équilibre correspondante ( $K^\circ = 10^{12,6}$  à 298 K) :



Calculer toutes les concentrations à l'équilibre.

### 2. Formation d'un précipité solide

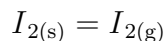
Considérons initialement une solution équimolaire de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  tel que les concentrations initiales soient  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On considère l'équation bilan :



de constante d'équilibre  $K^\circ = 10^5$ . Déterminer la composition finale du système.

### 3. Sublimation du diiode

Considérons maintenant un récipient fermé de volume constant  $V_0 = 5,0 \text{ L}$  et maintenu à la température  $T = 298 \text{ K}$ . Le récipient est totalement vidé de son air et on y introduit initialement une quantité de matière  $n_0$  de cristaux de diiode solide. Le diiode peut se sublimer selon l'équation bilan :

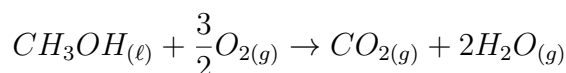


de constante d'équilibre  $K^\circ = 6,3 \cdot 10^{-2}$ . Déterminer la composition finale du système dans deux cas :

- (a)  $n_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- (b)  $n'_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

### 4. Exprimer $\Delta_r H^\circ$ en fonction des enthalpies de formation standards. Expliquer pourquoi l'enthalpie de formation standard de $\text{O}_{2(\text{g})}$ est nulle. Que permet de dire l'approximation d'Ellingham ? Faire ensuite l'exercice suivant :

Considérons la combustion du méthanol à  $T = 1200 \text{ K}$  selon l'équation-bilan :



Question : Déterminer l'enthalpie molaire standard de réaction.

Données :

composé	$CH_3OH_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ(T = 298 \text{ K})$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-277,6	-393,5	-285,8

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à  $T = 393 \text{ K}$  :  $\ell_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 5. Température de flamme

On s'intéresse ici à la réaction de grillage du sulfure de plomb  $PbS(s)$ . Il s'agit de la réaction de combustion de  $PbS(s)$  (réaction avec  $O_2(g)$ ) qui fournit  $PbO(s)$  et  $SO_2(g)$ . La réaction est supposée totale.

1. Écrire l'équation-bilan de cette réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique égal à  $-1$  pour  $PbS(s)$ .
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à  $298 \text{ K}$  pour la réaction écrite question 1.
3. On part d'un mélange  $PbS(s)/O_2(g)$  dans les proportions stœchiométriques, à la température initiale  $T_i = 298 \text{ K}$ . La réaction est menée de façon isobare adiabatique, calculer la température de flamme (température finale atteinte).
4. Reprendre le calcul de la question 3. en supposant que le mélange initial est constitué d'air (80 % de diazote et 20 % de dioxygène). La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de  $PbS(s)$ .

Données à  $298 \text{ K}$ .

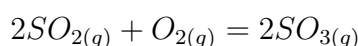
Espèce	$PbS(s)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$PbO(s)$	$SO_2(g)$
$C_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-100,4	0	0	-217,9	-296,9

Les capacités calorifiques sont supposées indépendantes de la température.

6. Montrer que l'enthalpie libre  $G$  est un potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes et isobares. On introduira le travail utile échangé  $W_u$ .
7. Pour une transformation isotherme et isobare, exprimer  $dG$  en fonction de  $\Delta_r G$  puis exprimer  $\Delta_r G$  en fonction des potentiels chimiques  $\mu_i$ . On exprimera enfin  $\mu_i$  en fonction de  $\mu_i^\circ$  et des activités  $a_i$ . Exprimer les activités  $a_i$  dans les cas suivants : corps pur en phase condensée / corps pur gazeux / mélange gazeux / soluté en solution.
8. Exprimer l'entropie standard de réaction en fonction des entropies molaires standard. Que permet de dire l'approximation d'Ellingham ? Quel est le signe de l'entropie standard de réaction en fonction de la variation de la quantité de matière en gaz  $\Delta_r n_{\text{gaz}}$  lors de la réaction.
9. Montrer que l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  peut s'écrire en fonction des enthalpie et entropie standards de réaction.
10. Déterminer le sens d'évolution spontanée d'une réaction en fonction du signe de  $\Delta_r G$ . Démontrer que  $\Delta_r G$  peut s'exprimer en fonction de  $\Delta_r G^\circ$  et du quotient de réaction  $Q_r$ . En déduire une expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de  $\Delta_r G^\circ$ .

## 11. Exercice d'application : calcul d'une constante d'équilibre

Considérons la réaction de synthèse du trioxyde de soufre d'équation-bilan



On dispose des grandeurs standards tabulées à  $T = 298 \text{ K}$ .

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-297	0	-396
$S^\circ$ en J/K/mol	248	205	257
$\Delta_f G^\circ$ en kJ/mol	-300	0	-370

- 1-** Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à  $T = 298\text{ K}$ . Commenter leur signe.
- 2-** Calculer de deux façons différentes l'enthalpie libre standard de réaction à  $T = 298\text{ K}$ .
- 3-** Calculer la constante d'équilibre de la réaction à  $T = 298\text{ K}$ , puis à  $T = 1000\text{ K}$ . Laquelle de ces deux températures vous semble la plus adaptée pour une fabrication industrielle du trioxyde de soufre ?

# Programme spécifique 5/2

## Toute l'optique géométrique de SUP.

Questions de cours possibles :

1. Enoncer les lois de Descartes pour la réflexion sur un miroir et pour la réfraction.
2. Savoir établir la condition de réflexion totale.
3. Montrer que l'image de  $A$  par un miroir plan est un point  $A'$  symétrique de  $A$  par le plan du miroir.
4. Construire, sans démonstration, l'image par un miroir plan d'un objet proposé par le colleur.
5. Définir la notion de stigmatisme et d'aplanétisme. Préciser les conditions de Gauss et leur conséquence. Montrer qualitativement, par un schéma clair, qu'une lentille demi-boule peut-être rendue quasi-stigmatique si la lumière est diaphragmée.
6. Savoir décrire une fibre optique et expliquer le principe général de son fonctionnement. Déterminer le cône d'acceptance à partir de la condition de réflexion totale à l'interface cœur/gaine.
7. Déterminer l'expression de  $\delta t$ , écart entre le trajet le plus long et le trajet le plus court que parcourt la lumière dans une fibre (dispersion intermodale). Expliquer l'effet de la dispersion intermodale sur la limitation de la fréquence de transmission de l'information.
8. Savoir établir la condition  $D \geq 4f'$  pour former l'image réelle d'un objet réel par une lentille convergente (On montrera que c'est impossible pour une lentille divergente). Donner alors l'expression des positions possibles de la lentille.
9. Savoir construire l'image d'un objet quelconque pour une lentille mince quelconque. Le choix sera fait par le colleur. Préciser le caractère réel/virtuel de l'objet et de l'image.
10. Savoir utiliser la relation de conjugaison de Descartes ou de Newton afin de trouver la position de l'image d'un objet ainsi que sa taille. Les relations ne sont pas à connaître.
11. Décrire un modèle simple de l'appareil photographique et de l'œil. Analogies et différences entre les deux. Savoir représenter graphiquement et à l'échelle la profondeur de champ pour un appareil photo étant donné la distance focale  $f'$ , le diamètre  $D$  du diaphragme et la taille  $\delta$  d'un pixel du récepteur.
12. La lunette astronomique : Objectif et oculaire ; système afocal et établissement du grossissement angulaire.
13. L'œil : Rôles de l'iris, du cristallin et de la rétine. Principe de l'accommodation. Ordres de grandeur de la limite de résolution angulaire et de la plage d'accommodation. Les défauts, hypermétropie et myopie en quelques mots.
14. Déterminer la plage de vergence de l'œil connaissant la plage d'accommodation.