

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

Sujet

Chauffage micro-onde.....	2
I. Interaction d'un milieu aqueux avec une onde centimétrique.....	2
II. Mise en équation de l'étude thermique dans un matériau.....	3
III. Étude à puissance constante.....	4
A. Régime permanent établi.....	4
B. Étude de la montée en température dans le matériau.....	4
IV. Étude en régime variable périodique.....	5
V. Modèle numérique.....	6
Sulfate et sulfite.....	9
I. Acide sulfureux.....	9
II. Acide sulfurique.....	10
III. Sulfate de baryum.....	10

Indication barème:

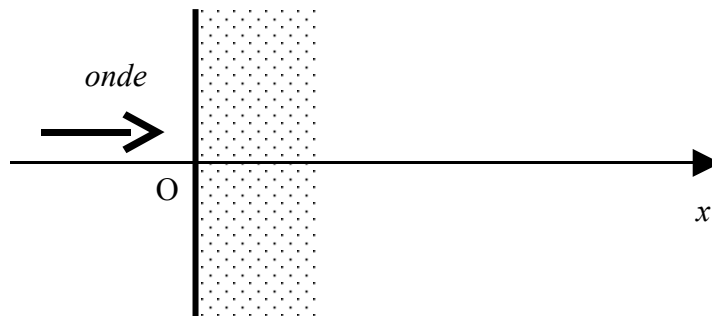
A priori, la note de physique ne dépasse pas 16 ou 17/20

la note de chimie ne dépasse pas 6 ou 7/20.

Chauffage micro-onde

Les micro-ondes peuvent être absorbées par différents matériaux notamment ceux contenant de l'eau liquide. On se place dans le cadre d'un modèle à une dimension : toutes les grandeurs ne dépendent que de l'abscisse x et éventuellement du temps t .

I. Interaction d'un milieu aqueux avec une onde centimétrique



Une onde électromagnétique plane sinusoïdale a pour fréquence f ($f = 2,45 \text{ GHz}$). Un matériau gorgé d'eau est soumis à cette onde. L'onde arrive sous incidence normale sur le matériau en $x=0$ et se propage dans le sens positif de l'axe Ox . L'expression de l'onde dans un milieu d'indice n est de la forme: $\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, t) = E_m \cos\left[\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)\right] \vec{u}_y$ où n est l'indice du milieu pour la fréquence f .

1. Calculer la longueur d'onde dans le vide et la longueur d'onde dans le milieu. Pourquoi une telle onde est-elle appelée onde centimétrique? (On donne $c = 300\,000 \text{ km/s}$ dans le vide et on prendra $n = 8$).
2. La moyenne temporelle notée ici $\vec{R} = R \vec{u}_x$ du vecteur de Poynting donne la puissance électromagnétique transportée par l'onde par unité de surface. On a dans le matériau d'indice n :

$$R = \frac{n}{2\mu_0 c} E_m^2$$
avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$. Donner l'unité de R (puissance surfacique).
3. Le matériau absorbe une partie de la puissance transportée par l'onde générée par le dispositif micro-onde. Cette puissance est convertie en puissance thermique.
 - Justifier que R et donc E_m sont des fonctions de x . Dans la suite, on les note donc $R(x)$ et $E_m(x)$.
 - S'agit-il de fonctions croissantes ou décroissantes de x ?
4. La puissance volumique fournie au matériau par la champ électromagnétique est notée $p_V(x)$. Donner l'unité de p_V .
5. On considère un échantillon élémentaire d'aire S perpendiculaire à l'axe $x'x$ situé entre l'abscisse x et l'abscisse $x+dx$ donc d'épaisseur élémentaire dx .

- Exprimer en fonction de $R(x)$, S , dt l'énergie électromagnétique élémentaire entrant à l'abscisse x pendant dt .
 - Exprimer ensuite l'énergie électromagnétique sortant en $x+dx$ pendant dt .
 - Exprimer en utilisant $p_V(x)$ l'énergie thermique élémentaire reçue par l'échantillon pendant dt .
 - Dédire d'un bilan énergétique la relation entre $p_V(x)$ et $\frac{dR(x)}{dx}$.
6. On admet que la puissance absorbée par le matériau est proportionnelle à la puissance de l'onde incidente ce qui revient à poser: $p_V(x) = \alpha R(x)$ où α désigne le coefficient d'absorption.
- Donner l'unité de α .
 - Déterminer l'expression de $R(x)$ en fonction de $R(0)$ (puissance surfacique de l'onde dans le plan $x=0$), α , x . On montrera que l'expression fait intervenir une exponentielle: $\exp(-x/L)$. Vérifier la dimension de L .
7. Application numérique: on donne $p_V = \gamma E_m^2$ avec $\gamma = 1 \text{ W.V}^{-2} \text{ m}^{-1}$. Calculer avec précision L . On vérifiera que le résultat est proche de 1 cm .
8. Tracer la courbe donnant $\frac{p_V(x)}{p_V(0)}$ en fonction de x et donner la valeur numérique de ce rapport pour $x=L$, $x=3L$, $x=5L$.
9. Quel est l'avantage dans un four à micro-ondes d'avoir des parois réfléchissantes? Pourquoi le plateau d'un four à micro-onde ménager est-il tournant?

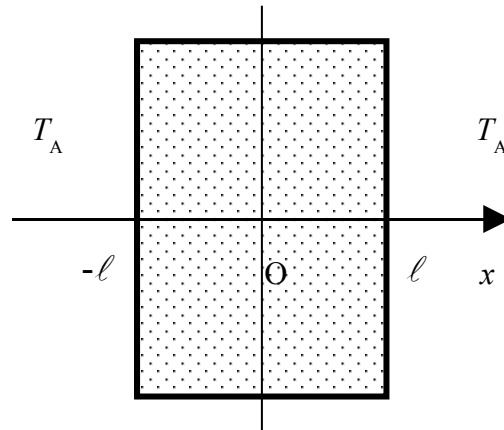
Dans la suite du problème, le mode de chauffage est supposé tel que le matériau est chauffé par des sources thermiques dont la puissance volumique p_V est uniforme.

II. Mise en équation de l'étude thermique dans un matériau

Un échantillon de matériau aqueux est placé dans un four à micro-ondes. La conductivité thermique k , la capacité thermique massique c_p et la masse volumique ρ de l'échantillon sont supposées être indépendantes de la température. Cet échantillon est parallélépipédique de section S perpendiculairement à l'axe Ox et d'épaisseur notée: 2ℓ (voir figure).

On rappelle que le mode de chauffage est désormais tel que la puissance volumique p_V (fournie au matériau par le champ électromagnétique) est supposée uniforme.

Dans le cadre du modèle unidimensionnel que l'on étudie ici, seules les surfaces en $x=-\ell$ et en $x=+\ell$ sont en contact avec l'air ambiant de température constante et uniforme T_A . On note h le coefficient de transfert conducto-convectif entre le matériau et l'air (on suppose que ce transfert suit la loi de Newton). La surface latérale est isolée thermiquement de l'air.



La température d'interface, inconnue, est notée $T_S(t) = T(-\ell, t) = T(+\ell, t)$.

10. Établir l'équation aux dérivées partielles (EDP) vérifiée par le champ de température $T(x, t)$ dans le matériau.

11. Conditions aux limites:

- Donner l'expression vectorielle du vecteur densité volumique de courant de conduction thermique aux limites $\vec{j}_{Th}(x = +\ell, t)$ en fonction de h , $(T_S(t) - T_A)$, \vec{u}_x .
- Idem pour $\vec{j}_{Th}(x = -\ell, t)$.
- Que peut-on prévoir pour $\vec{j}_{Th}(x = 0, t)$. Justifier.

III. Étude à puissance constante

A. Régime permanent établi

12. Établir l'expression de $T(x, t)$ en régime permanent notée: $T_p(x)$ (en fonction de ℓ , p_v , h , k , T_A) en partant de l'équation différentielle écrite plus haut. Déterminer les constantes d'intégration.

13. Tracer l'allure de la courbe représentative de $T_p(x) - T_A$ en fonction de x . Indiquer les valeurs particulières.

14. Établir la relation $T_p(x=0) = T_A + \frac{P_0}{2Sh} \left(1 + \frac{h\ell}{2k}\right)$ où P_0 désigne la puissance fournie à l'ensemble du matériau par le champ.

15. Avec les mêmes grandeurs, exprimer $T_p(x=\ell)$.

B. Étude de la montée en température dans le matériau

La température initiale étant, en tout point égale à T_A , on cherche les conditions sous lesquelles l'équation aux dérivées partielles établie précédemment admet une solution de la forme $T(x, t) = T_A + (T_p(x) - T_A) \times (1 - f(t))$. Une telle forme sera dite séparable: en réalité, c'est $T(x, t) - T_A$ qui est séparable.

16. Déterminer a priori $f(0)$ et $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t)$.

17. Reporter la solution proposée dans l'équation différentielle et en tenant compte de l'équation différentielle vérifiée par $T_p(x)$, montrer que la solution séparable doit vérifier une équation de la forme $F(t) = \Theta(x)$. Justifier qu'il faudra poser $\Theta(x) = \text{constante}$.
18. En vous basant sur la courbe $T_p(x) - T_A$ en fonction de x en déduire que qu'une solution séparable est possible et acceptable si $h\ell \ll 2k$. Quelle est dans ce cas la constante de temps τ de la fonction f ? Déterminer $f(t)$.
19. Application numérique : Séchage d'un corps poreux dont les pores sont remplies d'eau. Le modèle convient tant que l'eau reste liquide.
- Calculer τ et $T_p(x=0)$.
 - L'hypothèse faite ci-dessus est-elle vérifiée.
 - Combien de temps faut-il pour que de l'eau du matériau se mette à bouillir?

Valeurs numériques :

$$k = 0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\rho c_p = 4 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ell = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

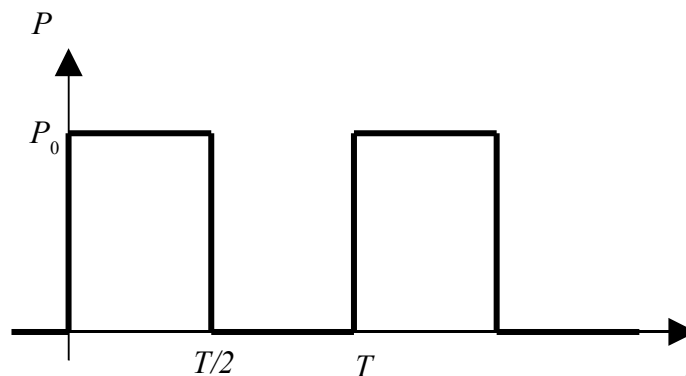
$$S = 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$P_0 = 500 \text{ W}$$

$$T_A = 293 \text{ K}$$

IV. Étude en régime variable périodique

La puissance électromagnétique instantanée émise par le dispositif générant les micro-ondes n'est pas réglable. Par contre on peut régler la puissance moyenne en faisant suivre les phases d'émission par des phases d'extinction du dispositif générant les micro-ondes. Ces phases ont ici la même durée. L'allure de $P(t)$, puissance fournie instantanée, est indiquée sur le schéma. La puissance fournie au matériau en phase d'émission vaut P_0 .



On ne tient compte dans la suite que de la première harmonique (approximation de la première harmonique). On écrit alors:

$$P(t) = P_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sin(\omega t) \right) \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{2\pi}{T} \quad (T = 1,0 \text{ s}).$$

On se place dans le cas où le régime forcé est atteint et on travaille en complexes.

20. Donner l'expression complexe associée à la puissance volumique $p_V(t)$ notée: $p_V = p_0 + \Delta p \exp(i\omega t)$. Exprimer p_0 et Δp en fonction de P_0 , S , ℓ .
21. On pose $T = T_\alpha + T_\beta$ où T_α est la réponse à la partie stationnaire des sources et T_β la réponse à la partie variable sinusoïdalement. Écrire les équations aux dérivées partielles vérifiées par T_α et T_β .
22. On cherche pour T_β une solution de la forme $T_\beta = f(x) \exp(i\omega t)$. où f est une fonction à valeurs complexes. Établir l'équation différentielle vérifiée par f .
23. Donner la forme générale des solutions pour f .

(Pour résoudre l'équation caractéristique, on remarquera que $i = \exp(i\pi/2) = (\pm \exp(i\pi/4))^2$ avec $\cos(\pi/4) = \sin(\pi/4) = 1/\sqrt{2}$. On posera $\ell_c = \sqrt{\frac{2k}{\rho c_p \omega}}$ et on exprimera les racines complexes r de l'équation caractéristique en fonction de ℓ_c). On ne cherche pas à ce niveau à déterminer la valeur des deux constantes arbitraires qui interviennent.

24. Quelle est la longueur caractéristique des variations spatiales de T_β . Calculer numériquement cette longueur et justifier (numériquement) que l'on considère ici le milieu comme « quasiment » infini selon les x positifs et selon les x négatifs (cf. exponentielles).
25. Montrer que les deux constantes arbitraires qui interviennent dans f sont alors nulles. Montrer que T_β ne dépend pas de x et donner son expression en fonction de Δp . Donner ensuite l'expression en réel de T_β .
26. Évaluer littéralement et numériquement l'amplitude temporelle des écarts de température dans le cadre du régime forcé considéré.

V. Modèle numérique

On s'intéresse ici à la mise en place d'un modèle numérique pour le régime variable. Le but de cette modélisation est de pouvoir calculer à l'aide d'un programme informatique le champ de température pour différents types de forçages $P(t)$.

Le principe est de découper le matériau en plusieurs couches.

On admet que:

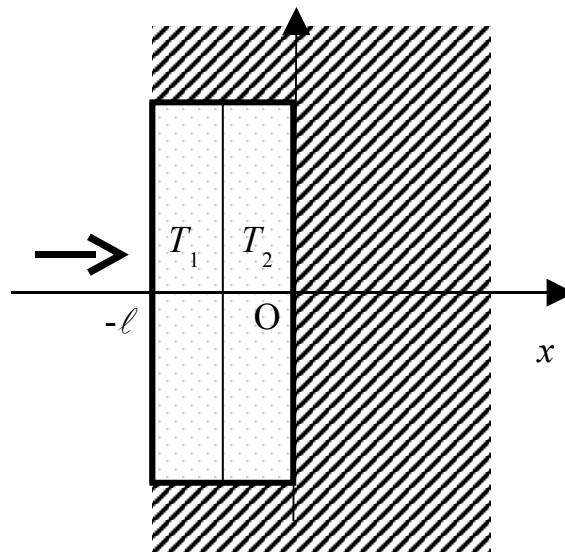
- la température de chaque couche est homogène, égale à celle de son centre
- la puissance micro-onde est considérée comme étant injectée dans chaque couche en son centre

En ce qui concerne la numérotation des couches, l'ordre croissant des couches est donné par \vec{u}_x .

A l'interface de séparation entre les couches $n-1$ et n , le vecteur densité volumique de courant de conduction thermique est donc $\vec{j}_{n-1,n} = -\lambda \left(\frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta \ell} \right) \vec{u}_x$ où $\Delta \ell$ désigne l'épaisseur d'une couche (c'est à dire la distance entre les centres de deux couches successives). La section est S .

Le système étant symétrique, on n'étudie que la moitié ($-\ell < x < 0$).

On considère ici le modèle très simple à deux couches. Le chauffage par micro-ondes s'effectue comme précédemment. La surface latérale et la partie droite sont thermiquement isolées (voir schéma). Comme dans les parties précédentes, on prendra en considération les transferts thermiques conducto-convectifs à l'interface avec le milieu extérieur (ce qui concerne donc ici la surface en $x = -\ell$).



27. Justifier que les conditions aux limites envisagées correspondent bien au problème étudié précédemment.

28. On considère à nouveau que la puissance volumique électromagnétique notée p_V absorbée par le matériau est uniforme. Exprimer, connaissant p_V , la puissance micro-onde P_C absorbée par chaque couche.

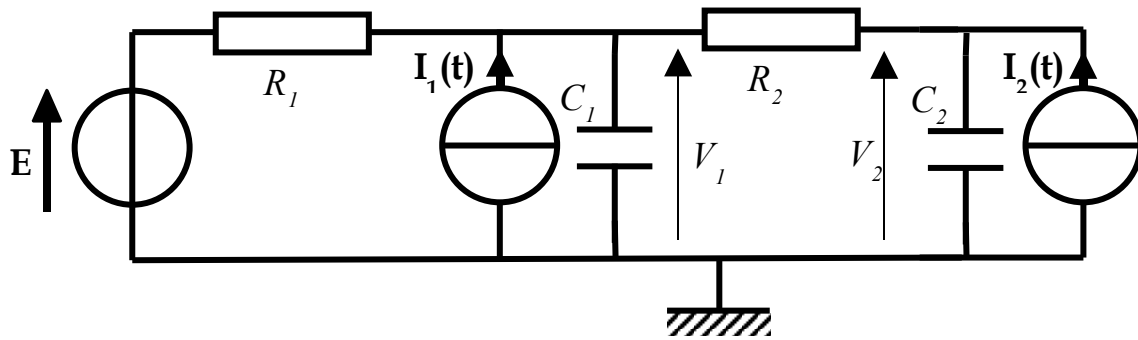
29. Bilans thermiques:

- Écrire le bilan thermique pour la couche 1.
- Écrire le bilan thermique pour la couche 2.

30. Écrire les équations différentielles vérifiées par T_1 et T_2 en faisant intervenir les grandeurs

$$P_C, C_C = \rho S \Delta \ell c_P, G_C = \lambda \frac{S}{\Delta \ell}, G' = hS.$$

31. On considère le schéma électrique suivant (voir figure). Écrire les deux équations différentielles couplées vérifiées par les potentiels V_1 et V_2 par utilisation de la loi des noeuds.



32. Déterminer V_1 et V_2 en continu (on s'intéresse au régime permanent) dans le cas $I_1 = I_2 = I_0$. On dessinera le circuit pour cette étude.
33. Déterminer \underline{V}_1 et \underline{V}_2 en alternatif (on s'intéresse uniquement à la partie sinusoïdale du régime forcé) dans le cas $\underline{I}_1 = \underline{I}_2 = \underline{I}_M \exp(i\omega t)$. On dessinera le circuit pour cette étude.
34. Écrire un tableau mettant en évidence les analogies entre les situations thermiques et électriques. (Indiquer les différentes grandeurs du problème thermique étudié plus haut et les grandeurs analogues du circuit électrique).
35. On cherche, dans le cadre d'un calcul numérique, une condition sur le nombre N de couches à utiliser (longueur d'une couche: $\Delta \ell = \frac{\ell}{N}$). On note T_0 un temps caractéristique de l'excitation (périodique ou non). Déterminer, à partir de l'équation de la chaleur, un temps caractéristique τ lié aux phénomènes de diffusion en fonction de ℓ , D (diffusivité du milieu) et N . En déduire une condition littérale sur l'ordre de grandeur de N . Effectuer une application numérique pour une excitation de fréquence de l'ordre de 1 Hz .
-

Sulfate et sulfite

I. Acide sulfureux

Données:

L'acide sulfureux (H_2SO_3) est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont à $25^\circ C$: $K_{a,1} = 10^{-1,8}$ et $K_{a,2} = 10^{-7,2}$

Produit ionique de l'eau à $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$

Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre se transforme totalement en acide sulfureux selon la réaction : $SO_2(g) + H_2O \rightarrow H_2SO_3$. C_0 désigne la concentration molaire de la solution.

Réactions

1. Écrire les réactions de dissociation successives en milieu aqueux de ce diacide faible permettant de définir $K_{a,1}$ et $K_{a,2}$.
2. On peut donc envisager deux réactions entre les réactifs H_2SO_3 et H_2O . Écrire ces deux réactions et déterminer la constante de chacune d'elle (application numérique).

Domaines de prédominance

3. Donner l'expression des trois concentrations $[H_2SO_3]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3^{2-}]$ en fonction de C_0 concentration totale en SO_2 sous toutes ses formes, de $h = [H_3O^+]$ et de $K_{a,1}$ et $K_{a,2}$.
4. Représenter sur un axe en fonction du pH les domaines de prédominance des trois espèces. Justifier.

Dissolution de SO_2

On fait barboter, à $25^\circ C$, du dioxyde de soufre dans de l'eau pure jusqu'à obtenir une solution aqueuse de $pH = 3,0$.

5. Quelle est l'espèce prédominante sous laquelle on retrouve SO_2 ? En déduire la réaction prépondérante parmi les deux réactions écrites entre H_2SO_3 et H_2O .
6. On considère un volume $V_0 = 1L$ de cette solution et on désigne par ξ_e l'avancement en moles de cette réaction prépondérante à l'équilibre. Faire le tableau d'avancement pour la réaction en fonction de ξ_e , C_0 , V_0 . En ne considérant que cette seule réaction prépondérante, écrire les concentrations à l'équilibre en fonction de C_0 et h . En déduire (résultats donc approchés) la concentration de la forme prédominante et en utilisant $K_{a,1}$ et $K_{a,2}$ les concentrations des deux autres espèces issues du SO_2 dissous. En déduire la valeur de C_0 .
7. Écrire l'équation bilan traduisant l'électroneutralité de la solution. En reportant les valeurs numériques obtenues ci-dessus, vérifier la cohérence de l'approximation.

8. Déterminer C_0 sans faire aucune approximation (formule littérale puis application numérique). Conclure.

II. Acide sulfurique

Données:

L'acide sulfurique se comporte en phase aqueuse comme un diacide. Sa première acidité est forte: la réaction : $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$ est totale. Sa seconde acidité a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-2,0}$.

Réaction

9. Écrire la réaction de dissociation en milieu aqueux de HSO_4^- .

Domaines de prédominance

10. Représenter sur un axe en fonction du pH les domaines de prédominance des différentes espèces pour l'acide sulfurique. Justifier.
11. Déterminer $\frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]}$ pour $pH=1,00$ et pour $pH=8,00$. Formule littérale puis application numérique.

Solution de H_2SO_4

- On verse de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans de l'eau pure jusqu'à obtenir une solution aqueuse de $pH=1,50$. La concentration molaire de la solution est notée C_0 .
12. On considère un volume $V_0=1L$ de cette solution et on désigne par ξ_e l'avancement en moles de la réaction prépondérante (réaction entre HSO_4^- et H_2O) à l'équilibre. Faire le tableau d'avancement pour la réaction en fonction de ξ_e , C_0 , V_0 . En ne considérant que cette seule réaction prépondérante, écrire les concentrations à l'équilibre en fonction de C_0 et ξ_e .
13. Écrire la réaction d'électroneutralité et vérifier qu'elle est cohérente avec les résultats issus du tableau d'avancement.
14. Déterminer la valeur de C_0 (formule littérale puis application numérique).

III. Sulfate de baryum

Données:

Le sulfate de baryum ($BaSO_4$) est un sel peu soluble dans l'eau qui a pour produit de solubilité à $25^\circ C$: $K_s = 10^{-9,97}$. Le nitrate de baryum et le sulfate de sodium sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

Les ions baryum (Ba^{2+}) présents dans une solution peuvent être dosés en versant une solution

contenant des ions sulfate. On dose $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de baryum, placée dans un bécher, par une solution de sulfate de sodium de concentration molaire $C = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence est $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$.

Réaction

15. On se demande s'il faut tenir compte de l'existence de HSO_4^- pour interpréter ce dosage.

- Écrire, en partant des réactifs, la réaction parasite, à prendre alors en compte, qui produirait des ions HSO_4^- et déterminer sa constante.
- On constate que le pH de la solution reste lors de ce dosage supérieur à 7. Conclure.

16. Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage. Calculer la concentration molaire en baryum C_0 de la solution analysée.

Dosage

17. Calculer la concentration molaire en baryum dans la solution à l'équivalence. Quel est le pourcentage molaire de baryum restant en solution à l'équivalence.

18. En utilisant le tableau d'avancement, calculer la concentration molaire en baryum dans la solution à la demi-équivalence.

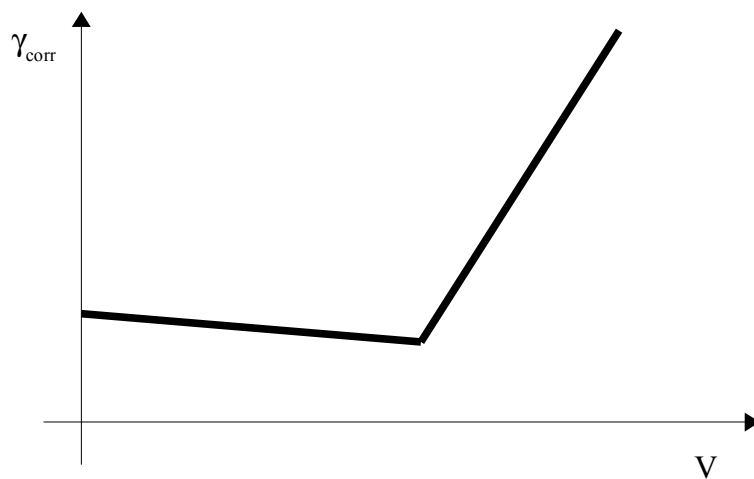
19. Calculer la concentration molaire en baryum dans la solution au double de l'équivalence.

Conductimétrie

20. L'équivalence est détectée en suivant la conductivité de la solution contenue dans le bécher. On mesure la conductivité γ de la solution et on trace γ en fonction de V , volume versé de la solution de sulfate de sodium. La conductivité d'une solution diluée est donnée $\gamma = \sum_i C_i \lambda_i^0$ avec C_i concentration des différentes espèces et λ_i^0 conductivités molaires. Le tableau suivant donne quelques conductivités molaires en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Na_{aq}^+	Ba_{aq}^{2+}	$NO_{3,aq}^-$	$SO_{4,aq}^{2-}$	$H_3O_{aq}^+$	OH_{aq}^-
5,01	12,72	7,14	16,00	34,98	19,92

- Décrire succinctement le matériel utilisé.
- Préciser le lien entre la conductance mesurée par l'appareil et la conductivité de la solution. On désigne par S la surface d'une plaque de la cellule et par d l'écartement entre les deux plaques.
- On trace en réalité, en fonction de V , non pas la conductivité γ mais la conductivité corrigée $\gamma_{corr} = \gamma \cdot \frac{(V_0 + V)}{V_0}$. Quelle est la raison de ce choix?



- La courbe obtenue a l'allure représentée sur le graphe précédent. Justifier qualitativement à l'aide des valeurs de conductivité molaire les pentes des deux morceaux de cette courbe.
-

Réponses

Chauffage micro-onde

1)

$$\lambda_{\text{vide}} = \frac{c}{f}$$

$$\text{A.N.} = \frac{3 \cdot 10^8}{2,45 \cdot 10^9}$$

$$\lambda_{\text{vide}} = 12,2 \text{ cm}$$

$$\lambda_{\text{milieu}} = \frac{\lambda_{\text{vide}}}{n}$$

$$\text{A.N.} = \frac{0,122}{8}$$

$$\lambda_{\text{milieu}} = 1,53 \text{ cm}$$

Donc λ de l'ordre du cm (ondes "centimétriques")

2) R est une puissance surfacique donc

$$R \text{ en } \text{W m}^{-2}$$

3) On considère l'onde qui traverse en x transportant une puissance surfacique R ($R = \langle R(t) \rangle$)
 le matériau entre x et $x+dx$ absorbe de la puissance si l'onde donc la puissance transportée par l'onde est différente en $x+dx$

•

$$\begin{aligned} R(x) &\neq R(x+dx) \\ (E_m(x) &\neq E_m(x+dx)) \end{aligned}$$

• et

$$\begin{aligned} R(x) &> R(x+dx) \\ (E_m(x) &> E_m(x+dx)) \end{aligned}$$

Ce sont des fonctions décroissantes de x

4)

$$P_v(x) \text{ en } W m^{-3}$$

5) énergie électromagnétique élémentaire, transportée par l'onde, entrant en x , pendant dt :

$$R(x) S dt$$

énergie électromagnétique élémentaire, transportée par l'onde, sortant en $x+dx$, pendant dt

$$R(x+dx) S dt$$

énergie électromagnétique élémentaire, perdue par l'onde, entre x et $x+dx$ pendant dt

$$\begin{aligned} d^2 Q_{\text{perdue par l'onde}} &= R(x) S dt - R(x+dx) S dt \\ &= - \frac{dR(x)}{dx} S dx dt \end{aligned}$$

énergie thermique élémentaire, reçue par l'échantillon entre x et $x+dx$ pendant dt

$$d^2 Q_{\text{reçue par l'échantillon}} = P_v(x) S dx dt$$

bilan :

$$d^2 Q_{\text{perdue par onde}} = d^2 Q_{\text{reçue par l'échantillon}}$$

$$- \frac{dR(x)}{dx} S dx dt = P_v(x) S dx dt$$

$$P_v(x) = - \frac{dR(x)}{dx}$$

6)

$$\alpha = \frac{P_V(x)}{R(x)} \leftarrow \frac{W m^{-3}}{W m^{-2}}$$

$$\alpha \text{ en } m^{-1}$$

On a donc

$$-\frac{dR(x)}{dx} = \alpha R(x)$$

$$\frac{dR(x)}{dx} + \alpha R(x) = 0$$

$$R(x) = A e^{-\alpha x}$$

C.L. $R(0) = A$

$$R(x) = R(0) e^{-\alpha x}$$

$$R(x) = R(0) e^{-\frac{x}{L}}$$

avec $L = \frac{1}{\alpha} \text{ en } m$

$$L \text{ longueur}$$

7)

$$\alpha = \frac{P_V}{R}$$

$$L = \frac{R}{P_V} = \frac{\eta/2\mu_0 c}{\gamma} \frac{E_m^2}{E_m^2}$$

$$L = \frac{\eta}{2\mu_0 c \gamma}$$

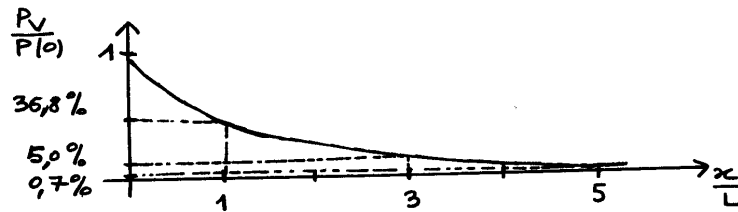
A.N.

$$= \frac{8}{2 \times 4\pi 10^{-7} \times 3 \cdot 10^8 \times 1}$$

$$L = 1,06 \text{ cm}$$

8)

$$\frac{P_V(x)}{P(0)} = \exp\left(-\frac{x}{L}\right)$$



Au bout de $5L$, P_V est réduit à moins de 1% de sa valeur en $x=0$.

- 9) - La surface proche de l'émetteur reçoit plus d'énergie. On fait tourner l'aliment pour que la cuisson soit plus homogène.
- Si l'épaisseur est de l'ordre de 1 ou 2 cm, l'onde émergente reste importante. On la renvoie par les parois réfléchissantes vers les aliments.
(apparition d'ondes stationnaires avec nœuds et ventres...)

- 10) On fait un bilan thermique pour une tranche dx de matériau pendant dt .

$$d^2H = \delta^2 Q_{\text{regu}} + \delta^2 Q_{\text{produit}}$$

$$\rho S dx c \frac{\partial T}{\partial t} dt = \underbrace{\left(j_{(x,t)} - j_{(x+dx,t)} \right)}_{-\frac{\partial j}{\partial x} dx} S dt + P_V S dx dt$$

d'où :

$$\frac{\partial j}{\partial x} = -\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + P_V$$

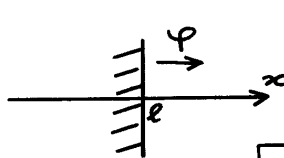
avec

$$\vec{j} = -k \vec{\text{grad}} T$$

$$j = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{P_V}{k}$$

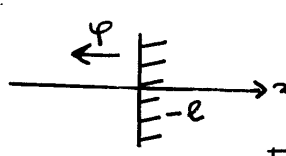
11) aux limites, il y a continuité entre le courant thermique de conduction et le flux surfacique de conduction-convection.



$$\begin{aligned}\vec{j}_{Th}(x=l, t) &= \underset{\text{solide} \rightarrow \text{fluide}}{q(x=l, t)} \vec{u}_x \\ &= h(T(l, t) - T_a) \vec{u}_x\end{aligned}$$

$$\vec{j}_{Th}(x=l, t) = h(T_s(t) - T_a) \vec{u}_x$$

→ mais en $x=-l$, le sens solide \rightarrow fluide est celui de $(-\vec{u}_x)$



$$\begin{aligned}\vec{j}_{Th}(x=-l, t) &= \underset{\text{solide} \rightarrow \text{fluide}}{q(x=-l, t)} (-\vec{u}_x) \\ &= h(T(-l, t) - T_a) (-\vec{u}_x)\end{aligned}$$

$$\vec{j}_{Th}(x=-l, t) = -h(T_s(t) - T_a) \vec{u}_x$$

remarque :

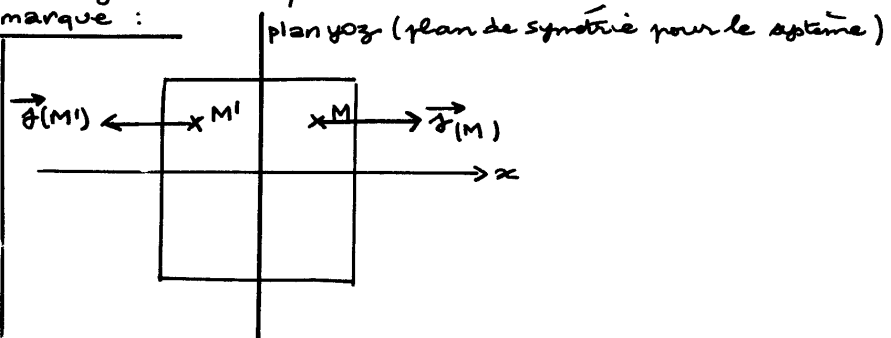
T est ici une fonction paire de x
 $j = -\lambda \frac{dT}{dx}$ est donc (cf $\frac{dT}{dx}$ fonction impaire de x) une fonction impaire
 On pourrait prévoir :

$$\vec{j}_{Th}(x=-l, t) = -\vec{j}_{Th}(x=l, t)$$

→ T est une fonction paire de x

j est une fonction impaire de x

remarque :



M' symétrique de M / plan yz donc

$\vec{j}(M')$ symétrique de $\vec{j}(M)$ / plan yz car \vec{j} est un "vrai" vecteur ou vecteur polaire.

$$\vec{j}(M') = -\vec{j}(M)$$

$$\text{donc } f(-x, t) = -f(x, t)$$

$$\text{donc } f(0, t) = 0$$

$$\vec{f}_{th}(x=0, t) = \vec{0}$$

remarque :

en un point du plan de symétrie $\vec{f} \in \text{plan de symétrie}$ or on sait aussi que \vec{f} selon \vec{u}_x
donc \vec{f} est nul en $x=0$.

12) En régime permanent, $T_p = T(x)$ et

$$\frac{d^2 T_p}{dx^2} = -\frac{P_v}{k}$$

$$\frac{dT_p}{dx} = -\frac{P_v}{k} x + B$$

$$T_p = -\frac{P_v}{k} \frac{x^2}{2} + Bx + C$$

T_p est une fonction paire de x donc B est nul

$$T_p = -\frac{P_v}{k} \frac{x^2}{2} + C$$

$$\text{et } f = -k \frac{dT_p}{dx}$$

$$f = P_v x$$

On écrit la C.L. en $x=l$

$$f(x=l) = h(T_s - T_a)$$

$$P_v l = h \left(-\frac{P_v}{k} \frac{l^2}{2} + C - T_a \right)$$

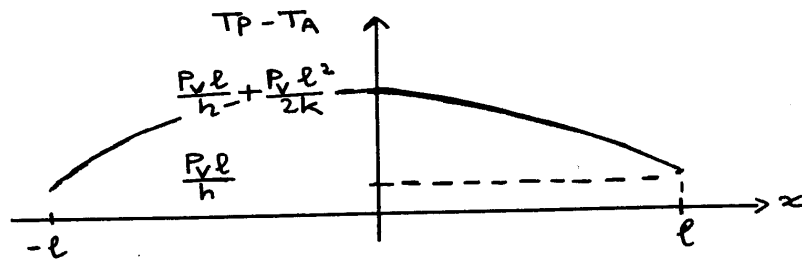
donc

$$C = \frac{P_v l}{h} + \frac{P_v}{k} \frac{l^2}{2} + T_a$$

finalement :

$$T_p = \frac{P_v}{2k} (l^2 - x^2) + \frac{P_v l}{h} + T_a$$

13)



14) La puissance fournie à l'ensemble du matériau est

$$P_o = P_v S 2l$$

donc

$$\begin{aligned} T_P(x=0) - T_A &= \frac{P_v l}{h} + \frac{P_v l^2}{2k} \\ &= \frac{P_o}{2Sh} + \frac{P_o l}{4Sk} \end{aligned}$$

$$T_P(x=0) = \frac{P_o}{2Sh} \left(1 + \frac{hl}{2k}\right) + T_A$$

15)

$$T_P(x=l) - T_A = \frac{P_v l}{h}$$

$$T_P(x=l) = \frac{P_o}{2Sh} + T_A$$

16) On propose :

$$T(x, t) - T_A = \underbrace{(T_P(x) - T_A)}_{\text{fonction de } x} \underbrace{(1 - f(t))}_{\text{fonction de } t}$$

→ En $t=0$

$$T_A - T_A = (T_P(x) - T_A) (1 - f(0))$$

donc

$$f(0) = 1$$

→ En t infini

$$T_P(x) - T_A = (T_P(x) - T_A) (1 - f(\infty))$$

donc

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0$$

17) On reporte la solution proposée dans

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{P_v}{k}$$

$$\frac{d^2 T_p(x)}{dx^2} (1 - f(t)) = -\frac{\rho c}{k} (T_p(x) - T_A) \frac{df(t)}{dt} - \frac{P_v}{k}$$

sachant que :

$$\frac{d^2 T_p(x)}{dx^2} = -\frac{P_v}{k}$$

donc, on doit résoudre :

$$\frac{P_v}{k} f(t) = -\frac{\rho c}{k} (T_p(x) - T_A) \frac{df(t)}{dt}$$

en séparant, on doit vérifier

$$\underbrace{\frac{\frac{df(t)}{dt}}{f(t)}}_{F(t)} = -\underbrace{\frac{P_v}{\rho c} \frac{1}{T_p(x) - T_A}}_{\Theta(x)} \quad \forall x \quad \forall t$$

ce qui n'est possible que si les deux fonctions sont des constantes donc $F(t) = \text{constante}$ et

$$\Theta(x) = \text{constante}$$

18) $\Theta(x) = \text{constante}$ implique que $T_p(x) - T_A$ puisse être considéré comme une constante.

Il faut pouvoir écrire, en considérant les températures extrêmes que

$$T_p(x=0) \simeq T_p(x=l)$$

ce qui nécessite (cf 14) et 15)

$$\frac{h l}{2 k} \ll 1$$

alors :

$$T_p(x) \simeq \frac{P_0}{2sh} + T_A$$

et

$$\begin{aligned}\frac{\frac{df(t)}{dt}}{f(t)} &= - \frac{P_v}{\rho c} \frac{1}{\frac{P_0}{2Sh}} \\ &= - \frac{h}{\rho l c}\end{aligned}$$

on pose $\tau = \frac{\rho l c}{h}$

$$\frac{\frac{df(t)}{dt}}{f(t)} = - \frac{1}{\tau}$$

$$f' + \frac{f}{\tau} = 0$$

$$f(t) = \text{cste} e^{-t/\tau}$$

$$t=0 \quad 1 = \text{cste}$$

$$f(t) = e^{-t/\tau}$$

19) A.N.

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{\rho l c}{h} \\ &= \frac{4 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{10}\end{aligned}$$

$$\tau = 2 \cdot 10^3 \text{ s}$$

$$\begin{aligned}T_P(x=0) &= \frac{P_0}{2Sh} \left(1 + \frac{hl}{2k} \right) + T_A \\ &= \frac{500}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \left(1 + \frac{10 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,5} \right) + 293\end{aligned}$$

$$0,05 \ll 1$$

L'hypothèse $\frac{hl}{2k}$ est
vérifiée si l'on considère

$$0,05 \ll 1$$

$$\begin{aligned}T_P(x=0) &= 2918 \text{ K} \\ &\simeq 2793 \text{ K}\end{aligned}$$

(remarque qu'alors le modèle ne convient plus : il n'y a plus d'eau liquide !)

L'eau commence à bouillir en $x=0$, on a alors

$$\underbrace{T(0, t) - T_A}_{\text{A.N. } 373 - 293} = \underbrace{(T_{P(0)} - T_A)}_{2918 - 293} (1 - e^{-t/\tau_0})$$

$$\boxed{t = 62 \text{ s} \approx 65 \text{ s}}$$

20)

$$P(t) = P_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sin \omega t \right)$$

$$r_v(t) = \frac{P_0}{2\ell S} \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sin \omega t \right)$$

$$\underline{r_v(t)} = \frac{P_0}{4\ell S} + \frac{P_0}{\pi\ell S} (-j) \exp j\omega t$$

$$= r_0 + \underline{\Delta r} \exp j\omega t$$

$$\boxed{r_0 = \frac{P_0}{4\ell S} \quad \Delta r = -j \frac{P_0}{\pi\ell S}}$$

21) L'équation différentielle est

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = -\frac{P_v(t)}{k}$$

en complexes puisque on étudie le régime forcé :

$$\frac{\partial^2 \underline{T}}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial \underline{T}}{\partial t} = -\frac{\underline{P_v}}{k}$$

$$\frac{\partial^2 (\underline{T}_\alpha + \underline{T}_\beta)}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial (\cancel{\underline{T}_\alpha} + \underline{T}_\beta)}{\partial t} = -\frac{r_0}{k} - \frac{\underline{\Delta r}}{k} \exp j\omega t$$

↑
indépendant
de t

\underline{T}_α vérifie donc :

$$\boxed{\frac{d^2 \underline{T}_\alpha}{dx^2} = -\frac{r_0}{k}}$$

\underline{T}_β vérifie donc :

$$\boxed{\frac{\partial^2 \underline{T}_\beta}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial \underline{T}_\beta}{\partial t} = -\frac{\underline{\Delta r}}{k} \exp j\omega t}$$

22) On pose $I_\beta = f(x) \exp(j\omega t)$. On reporte dans l'équa diff

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \exp(j\omega t) - \frac{\rho c}{k} j\omega f(x) \exp(j\omega t) = -\frac{\Delta p}{k} \exp(j\omega t)$$

$$\boxed{\frac{d^2 f(x)}{dx^2} - j \frac{\rho c \omega}{k} f(x) = -\frac{\Delta p}{k}}$$

$f(x)$ est une fonction à valeurs complexes.

23) On résout :

→ solution particulière avec second membre :

$$\begin{aligned} f(x) &= \left(-\frac{\Delta p}{k}\right) x - \frac{k}{j\rho c \omega} \\ &= -j \frac{\Delta p}{\rho c \omega} \end{aligned}$$

→ solution de l'équation homogène sans second membre :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - j \frac{\rho c \omega}{k} f(x) = 0$$

f en $\exp(rx)$

$$r^2 - j \frac{\rho c \omega}{k} = 0$$

$$r^2 = \exp(j\frac{\pi}{2}) \frac{\rho c \omega}{k}$$

$$r = \pm \exp(j\frac{\pi}{4}) \sqrt{\frac{\rho c \omega}{k}}$$

$$= \pm \frac{1+j}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\rho c \omega}{k}}$$

$$\boxed{r = \pm (1+j) \frac{1}{l_c}}$$

avec

$$\boxed{l_c = \sqrt{\frac{2k}{\rho c \omega}}}$$

finallement :

$$\boxed{f(x) = \underline{A} e^{x/l_c} e^{jx/l_c} + \underline{B} e^{-x/l_c} e^{-jx/l_c} - j \frac{\Delta p}{\rho c \omega}}$$

24) Dans $f(x)$, la longueur l_c est caractéristique des variations spatiales de T_β puisque x intervient sous la forme x/l_c

A.N.

$$l_c = \sqrt{\frac{2\kappa}{\rho c \omega}} \xrightarrow{\frac{2\pi}{T}}$$

$$= \sqrt{\frac{2 \times 0,5}{4 \cdot 10^6 \cdot 2\pi}}$$

$$l_c = 0,20 \text{ mm}$$

De plus x varie entre $-l$ et $+l$ avec

$$\frac{l}{l_c} = 25$$

Donc

$$\exp\left(\frac{x}{l_c}\right) = 7,2 \cdot 10^{10} \quad x=l$$

$$\exp\left(-\frac{x}{l_c}\right) = 7,2 \cdot 10^{10} \quad x=-l$$

Ces valeurs sont "très grandes". On considère que les deux exponentielles peuvent tendre vers "l'infini" (approximation du milieu infini)

$$25) \quad f(x) = \underline{A} e^{x/l_c} e^{jx/l_c} + \underline{B} e^{-x/l_c} e^{-jx/l_c} - j \frac{\Delta T}{\rho c \omega}$$

en $x=l$, on considère $e^{x/l_c} \rightarrow \infty$ donc ceci n'a pas de sens physique. Il faut considérer \underline{A} nul

en $x=-l$, on considère $e^{-x/l_c} \rightarrow \infty$ donc ceci n'a pas de sens physique. Il faut considérer \underline{B} nul

$$f(x) = -j \frac{\Delta T}{\rho c \omega}$$

$$\underline{T}_\beta = -j \frac{\Delta T}{\rho c \omega} \exp(j\omega t)$$

$$= -j \frac{-j P_0 / \pi l S}{\rho c \omega} \exp(j\omega t)$$

$$= - \frac{P_0}{\pi l S \rho c \omega} \exp(j\omega t)$$

En réel :

$$T_{\beta} = - \frac{P_0}{\pi l S \rho c \omega} \cos(\omega t)$$

26) En régime forcé :

$$T = T_{\alpha} + T_{\beta}$$

avec T_{α} indépendant de t

et T_{β} finalement indépendant de x

L'amplitude des écarts de température dans le temps est obtenue par T_{β} (elle est indépendante de x)

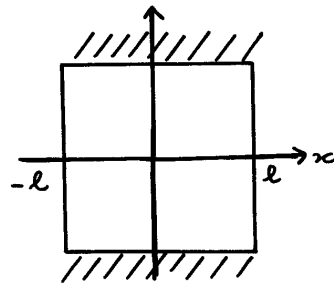
$$\Delta T = \frac{P_0}{\pi l S \rho c \omega}$$

$$(T_{\max} - T_{\min} = 2 \Delta T)$$

$$\text{A.N.} \quad = \frac{500}{\pi \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^6 \cdot 2\pi}$$

$$\Delta T = 0,13 \text{ K}$$

27) Dans le problème étudié



T est extrême en $x=0$

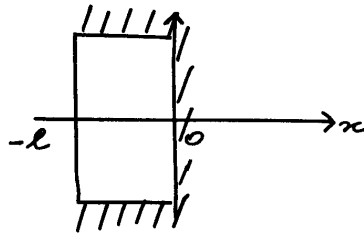
donc

$\frac{\partial T}{\partial x}$ est nul en $x=0$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \text{ est nul en } x=0$$

donc on étudie la moitié gauche en supposant en $x=0$

qu'il y a isolation thermique ($\vec{j}=0$)



28)

$$P_c = P_v S \Delta l$$

avec $\Delta l = \frac{l}{2}$
(2 couches)

29) Bilan pour (1)

(à P constant)

variation
d'enthalpie
par unité de
temps

=

puissance
thermique
produite par
les sources

+ puissance
"regue"
par conduction
en $x = -\frac{l}{2}$

+ puissance
"regue"
par conduction
en $x = -l$

$$\underbrace{\rho S \Delta l c_p \frac{dT_1}{dt}}_{C_c} =$$

=

$$\underbrace{P_v S \Delta l}_{P_c}$$

$$- k \left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta l} \right) S$$

ou

$$\underbrace{- \frac{k S}{\Delta l} (T_1 - T_2)}_{G_c}$$

$$- h (T_1 - T_2) S$$

ou

$$\underbrace{- h S (T_1 - T_2)}_{G'}$$

soit

$$(1) \quad P_c = C_c \frac{dT_1}{dt} + G_c (T_1 - T_2) + G' (T_1 - T_a)$$

Bilan pour (2)

variation
d'enthalpie
par unité de
temps

=

puissance
thermique
produite par
les sources

+ puissance
"regue"
par conduction
en $x = -l/2$

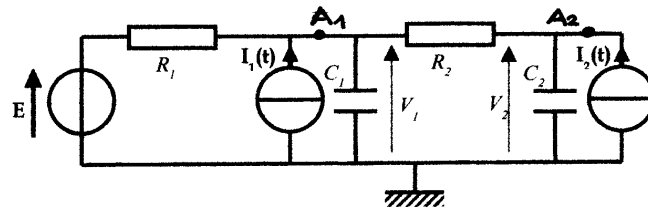
$$\underbrace{\rho S \Delta \ell C_p \frac{dT_2}{dt}}_{C_c} = \underbrace{P_v S \Delta \ell}_{P_c} + \lambda \left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta \ell} \right) S \quad \text{ou} \quad G_c (T_1 - T_2)$$

soit

$$(2) \quad P_c = C_c \frac{dT_2}{dt} - G_c (T_1 - T_2)$$

30) voir 29)

31)



au nœud A_1 : (en comptant positivement les courants qui arrivent au nœud)

$$\frac{E - V_1}{R_1} + I_1 + C_1 \frac{d}{dt}(0 - V_1) + \frac{V_2 - V_1}{R_2} = 0$$

soit :

$$(1') \quad I_1 = C_1 \frac{dV_1}{dt} + \frac{1}{R_2} (V_1 - V_2) + \frac{1}{R_1} (V_1 - E)$$

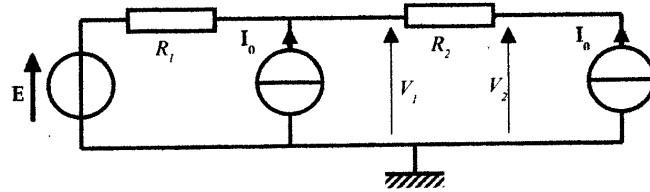
au nœud A_2 :

$$\frac{V_1 - V_2}{R_2} + C_2 \frac{d}{dt}(0 - V_2) + I_2 = 0$$

soit :

$$(2') \quad I_2 = C_2 \frac{dV_2}{dt} - \frac{1}{R_2} (V_1 - V_2)$$

32)



En régime permanent, l'intensité est nulle dans les deux condensateurs. On peut donc les remplacer par un interrupteur ouvert (= les supprimer ici du schéma)

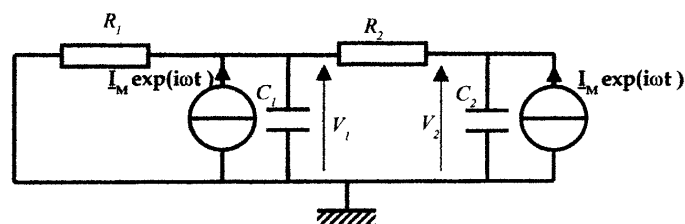
D'où les deux équations:

$$\begin{aligned} \frac{E - V_1}{R_1} + I_0 + \frac{V_2 - V_1}{R_2} &= 0 \\ \frac{V_1 - V_2}{R_2} + I_0 &= 0 \end{aligned}$$

de manière évidente:

$$\begin{aligned} V_1 &= E \\ V_2 &= E + R_2 I_0 \end{aligned}$$

33) En régime forcé sinusoïdale, on peut étendre le générateur continu E d'où le schéma:



Les équations :

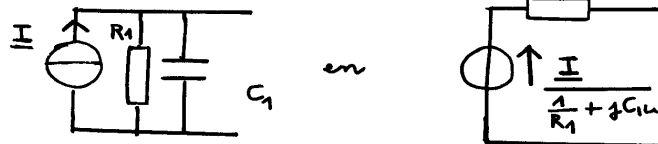
$$\begin{aligned} \frac{-V_1}{R_1} + I_M \exp(j\omega t) - j\omega C_1 V_1 + \frac{V_2 - V_1}{R_2} &= 0 \\ \frac{V_1 - V_2}{R_2} - j\omega C_2 V_2 + I_M \exp(j\omega t) &= 0 \end{aligned}$$

système de deux équations à deux inconnues V_1 et V_2
dont la résolution donne :

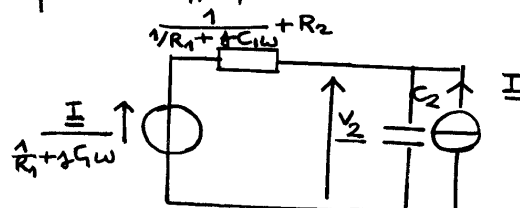
$$\begin{aligned} V_1 &= I_M \exp(j\omega t) \frac{\frac{2}{R_2} + j\omega C_2}{\left(\frac{1}{R_1 R_2} - \omega^2 C_1 C_2\right) + j\omega \left(\frac{C_1 + C_2}{R_2} + \frac{C_2}{R_1}\right)} \\ V_2 &= I_M \exp(j\omega t) \frac{\frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_2} + j\omega C_1}{\left(\frac{1}{R_1 R_2} - \omega^2 C_1 C_2\right) + j\omega \left(\frac{C_1 + C_2}{R_2} + \frac{C_2}{R_1}\right)} \end{aligned}$$

remarque : on peut aussi résoudre directement sur schéma

Par exemple pour trouver V_2 , on transforme le générateur de courant 1 :



puis on applique la loi des nœuds :



$$\frac{\frac{I_M}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} - V_2}{\frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} + R_2} + \frac{0 - V_2}{\frac{1}{j\omega C_2}} + I_M = 0$$

d'où $V_2 \dots$ etc

34) Analogies

(voir les équations 1) et 1')
2) et 2'))

Electricité	Thermique
$I_1 = I_2 = I_0$	P_c
$C_1 = C_2 = C$	C_c
V_1, V_2	T_1, T_2
$G_1 = \frac{1}{R_1}$	$G' = hS$
$G_2 = \frac{1}{R_2}$	$G_c = \frac{kS}{\Delta l}$
I_M	$\frac{P_0}{2\pi} \quad (cf \quad \frac{2P_0}{\pi}/4)$

remarque:

On peut, à titre de curiosité déterminer par cette méthode, l'amplitude temporelle des écarts de température pour le régime forcé.

Ex amplitude de V_1

$$= I_M \sqrt{\frac{4G_2^2 + \omega^2 C^2}{(G_1 G_2 - \omega^2 C^2)^2 + \omega^2 C^2 (2G_2 + G_1)^2}}$$

en utilisant le lexique de passage
on trouve donc :

amplitude pour T_1 : 0,127 K

Idem pour V_2

on trouve

amplitude pour T_2 : idem

(ce qui correspond à la réponse 26))

35) Équation de la diffusion thermique

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

avec $[D] = \frac{\text{longueur}^2}{\text{temps}}$

donc

temps caractéristique
de diffusion pour une
couche Δl : $\tau = \frac{\Delta l^2}{D}$

$$\tau = \frac{l^2}{N^2 D}$$

Pour que la diffusion puisse "agir" afin que la température de la couche soit "uniforme" alors que la période de l'excitation est T_0 , il faut

$$\tau \ll T_0$$

soit

$$N \gg \frac{l}{\sqrt{D T_0}}$$

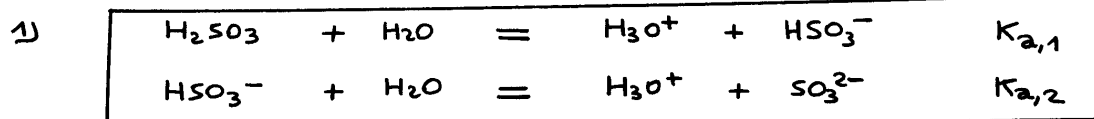
A.N. avec $D = \frac{k}{\rho c_p}$

$$N \gg \frac{l \sqrt{\rho c_p}}{\sqrt{k T_0}}$$

$$\gg \frac{5 \cdot 10^{-3} \sqrt{4 \cdot 10^6}}{\sqrt{0,5 \times 1}}$$

$$N \gg 14,1$$

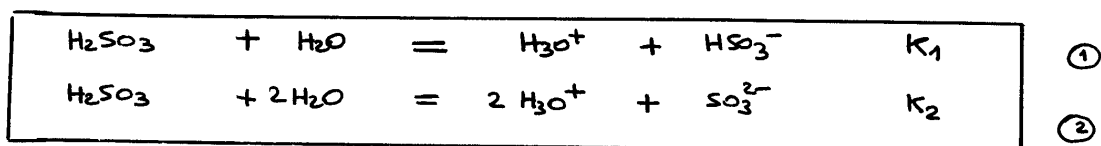
Sulfate et sulfite



$$\text{avec } K_{a,1} = \frac{h [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 10^{-1,8}$$

$$K_{a,2} = \frac{h [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 10^{-7,2}$$

2) H_2SO_3 , globalement, réagit soit avec une molécule d'eau soit avec deux.



$$\text{avec } K_1 = K_{a,1}$$

$$\boxed{K_1 = 10^{-1,8}}$$

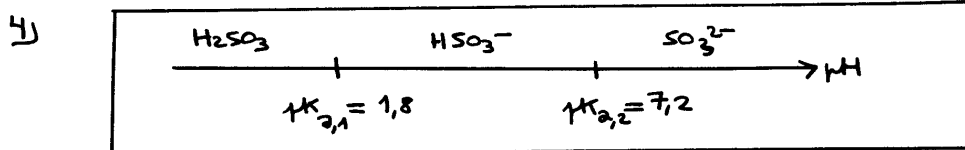
$$\text{et } K_2 = \frac{h^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

$$= K_{a,1} K_{a,2}$$

$$\boxed{K_2 = 10^{-9,0}}$$

$$\begin{aligned}
 3) \quad C_0 &= [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \\
 &= [\text{H}_2\text{SO}_3] \left(1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{h^2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{C_0}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{h^2}} \\
 [\text{HSO}_3^-] = \frac{C_0 \frac{K_{a,1}}{h}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{h^2}} \\
 [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{C_0 \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{h^2}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{h^2}}
 \end{array}$$



$$\frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} > 1 \quad \text{si} \quad \frac{K_{a,1}}{h} > 1$$

$$K_{a,1} > h$$

$$\text{p}K_{a,1} < \text{pH}$$

$$\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} > 1 \quad \text{si} \quad \frac{K_{a,2}}{h} > 1$$

$$K_{a,2} > h$$

$$\text{p}K_{a,2} < \text{pH}$$

- 5) A $\text{pH} = 3,0$ l'espèce prédominante est donc HSO_3^-
- La réaction prépondérante entre les deux réactifs H_2SO_3 et H_2O est donc la réaction ①

6) R.P.

	H_2SO_3	+	H_2O	=	H_3O^+	+	HSO_3^-
<u>moles initial</u>	$c_0 V_0$				0		0
<u>moles équilibre</u>	$c_0 V_0 - x_e$				x_e		x_e
<u>concentrations équilibre</u>	$c_0 - \frac{x_e}{V_0}$				$h = \frac{x_e}{V_0}$		$\frac{x_e}{V_0}$

donc $[\text{HSO}_3^-] = h$ et $[\text{H}_2\text{SO}_3] = c_0 - h$

finalement

$$[\text{HSO}_3^-] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{h [\text{HSO}_3^-]}{K_{a,1}}$$

$$= \frac{h^2}{K_{a,1}}$$

$$= 10^{-4,2}$$

$$\boxed{[H_2SO_3] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_{a,2} [HSO_3^-]}{h}$$

$$= K_{a,2}$$

$$= 10^{-7,2}$$

$$\boxed{[SO_3^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$c_0 = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-5} + 10^{-3} + 6,3 \cdot 10^{-8}$$

négligeable

$$\boxed{c_0 = 1,063 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

7) électroneutralité :

$$\boxed{[HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [H^+] = [H_3O^+]}$$

$$10^{-3} + 2 \times 6,3 \cdot 10^{-8} + \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \stackrel{?}{=} 10^{-3}$$

négligeable/h négligeable/h

$$10^{-3} = 10^{-3}$$

(cohérent)

8) Calcul exact de c_0

$$[HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [H^+] = [H_3O^+]$$

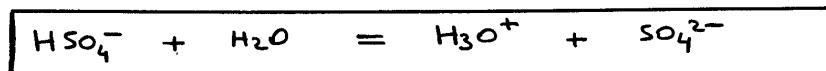
$$\frac{c_0 K_{a,1}/h + 2c_0 K_{a,1}K_{a,2}/h^2 + \frac{K_e}{h}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2}} = h$$

$$C_0 = \frac{\left(h - \frac{K_a}{h}\right) \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}\right)}{\frac{K_{a1}}{h} + 2 \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}$$

A.N. $C_0 = 1,063 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

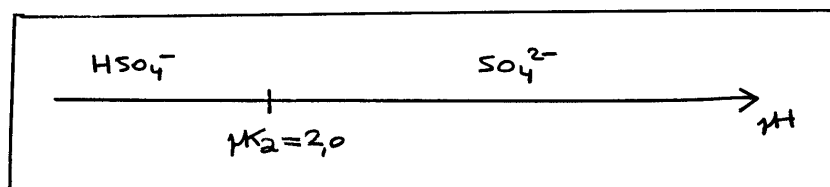
Même résultat.

9)



$$K_a = \frac{h [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-2,0}$$

10)



$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} > 1 \quad \text{si} \quad \begin{array}{l} \frac{K_a}{h} > 1 \\ K_a > h \\ \text{p}K_a < \text{pH} \end{array}$$

11)

$$\begin{aligned} \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} &= \frac{h}{K_a} \\ &= \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \end{aligned}$$

A.N. $\text{pH} = 1,0$

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 10$$

$$\begin{array}{l} \text{pH} = 8,0 \\ \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{-6} \end{array}$$

- 12) H_2SO_4 réagit sur l'eau pour donner une concentration C_0 en HSO_4^- et C_0 en H_3O^+ .
Puis HSO_4^- réagit sur l'eau

R.P.	HSO_4^-	+	H_2O	=	H_3O^+	+	SO_4^{2-}
moles initial :	$C_0 V_0$				$C_0 V_0$		
moles équilibre :	$C_0 V_0 - x_e$				$C_0 V_0 + x_e$		x_e
concentrations équilibre :	$C_0 - \frac{x_e}{V_0}$				$h = C_0 + \frac{x_e}{V_0}$		$\frac{x_e}{V_0}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = h - C_0 \quad \text{et} \quad [\text{HSO}_4^-] = 2C_0 - h$$

- 13) électroneutralité :

$$\begin{array}{ccccccc} [\text{HSO}_4^-] & + & 2[\text{SO}_4^{2-}] & + & [\text{HO}^-] & = & [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \uparrow & & \uparrow & & \text{négligeable}/h & & \uparrow \\ 2C_0 - h & & 2(h - C_0) & & & & h \end{array}$$

$$h = h$$

- 14) détermination de C_0 avec la R.P. de constante K_2

$$K_2 = \frac{h [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$K_2 = \frac{h (h - C_0)}{(2C_0 - h)}$$

$$C_0 = h \frac{(1 + \frac{K_2}{h})}{(1 + \frac{2K_2}{h})}$$

$$\text{A.N.} \quad C_0 = \frac{10^{-1,5} (1 + 10^{-0,5})}{(1 + 2 \cdot 10^{-0,5})}$$

$$C_0 = 0,0255 \text{ mol L}^{-1}$$

remarque : méthode résolution exacte

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = c_0$$

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{donc } [\text{HSO}_4^-] = \frac{c_0}{1 + \frac{K_a}{h}}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{c_0 \frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_a}{h}}$$

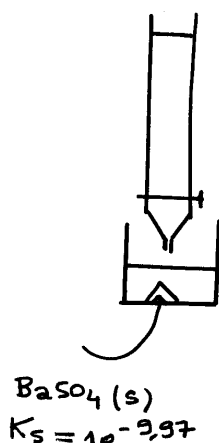
et électroneutralité :

$$[\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\frac{c_0}{1 + \frac{K_a}{h}} + 2 \frac{c_0 \frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_a}{h}} + \frac{K_e}{h} = h$$

$$c_0 = \left(h - \frac{K_e}{h}\right) \frac{\left(1 + \frac{K_a}{h}\right)}{\left(1 + 2\frac{K_a}{h}\right)}$$

résultat numérique identique.

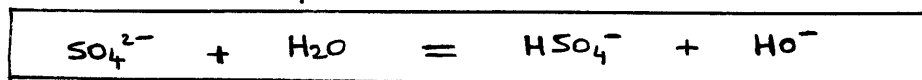


$$\begin{aligned} &\text{SO}_4^{2-} (2\text{Na}^+) \\ &V \quad (V_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}) \\ &C = 0,0100 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Ba}^{2+} (2\text{NO}_3^-) \\ &V_0 = 50,0 \text{ mL} \\ &C_0 ? \end{aligned}$$

15) Formation de HSO_4^- ?

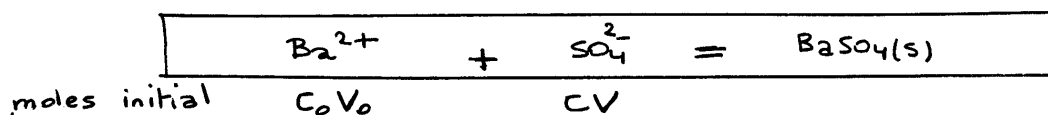
→



$$\begin{aligned}
 \rightarrow K &= \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \\
 &= \frac{[\text{HSO}_4^-] K_{\text{e/h}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \\
 \boxed{K} &= \frac{K_{\text{e}}}{K_2} \\
 &= \frac{10^{-14}}{10^{-2}} \\
 &= 10^{-12}
 \end{aligned}$$

$\rightarrow \text{pH} > 7,0$ donc on se trouve nettement dans le domaine de prédominance de SO_4^{2-}
 on peut négliger la formation de HSO_4^-

16) Bilan du dosage :



A l'équivalence, on a versé autant de moles de SO_4^{2-}
 que de Ba^{2+} (cf coeff stoechiométriques identiques)

$$C_0 V_0 = C V_{\text{eq}}$$

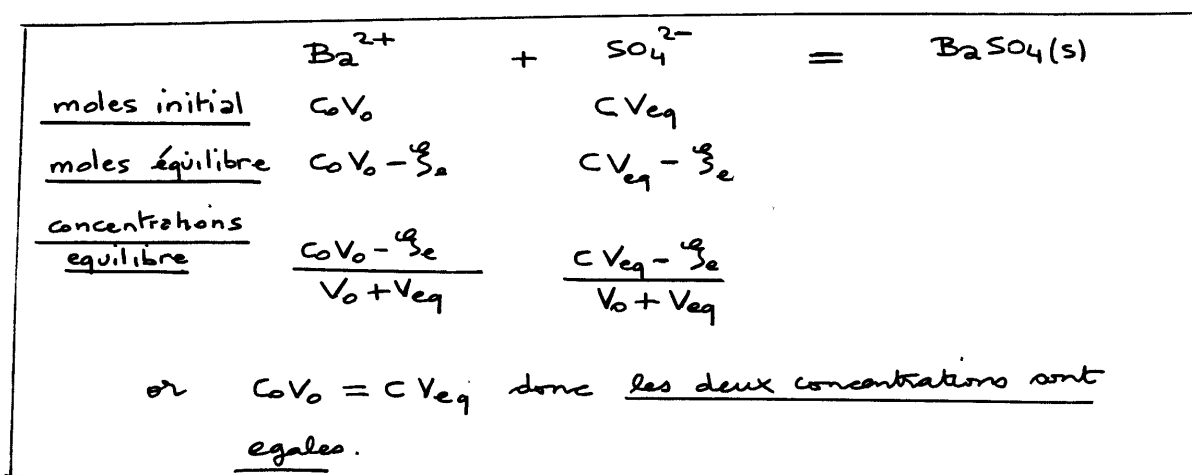
$$\boxed{C_0 = C \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}}$$

$$\text{A.N.} \quad = 0,01 \frac{20}{50}$$

$$\boxed{C_0 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

17) Tableau d'avancement à l'équivalence

$$\text{volume} = V_0 + V_{\text{eq}}$$



$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = K_s$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s}$$

A.N.

$$= \sqrt{10^{-9,97}}$$

$$= 10^{-4,985}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pourcentage molaire de baryum restant à l'équivalence:

$$\% = \frac{\text{moles restant}}{\text{moles initial}}$$

$$\% = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{équivalence}} (V_0 + V_{eq})}{C_0 (V_0)}$$

$$= \frac{1,04 \cdot 10^{-5} (50 + 20)}{4,0 \cdot 10^{-3} (50)}$$

$$\% = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ soit } 0,36 \%$$

18) Tableau d'avancement à la demi équivalence

$$\text{volume} = V_0 + V \text{ avec } V = \frac{V_{eq}}{2}$$

	Ba^{2+}	+	SO_4^{2-}	=	$\text{BaSO}_4(\text{s})$
moles initial	$C_0 V_0$		CV		
moles équilibre	$C_0 V_0 - x_e$ $\approx C_0 V_0 - CV$		$CV - x_e$ ≈ 0 réactif déficitaire ou limitant		
concentrations équilibre	$\approx \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$		≈ 0 (à déterminer avec K_s)		

$$\begin{aligned} \text{Donc } [\text{Ba}^{2+}] &= \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ &= \frac{C_0 V_0 - C_0 V_0 / 2}{V_0 + \frac{V_{eq}}{2}} \end{aligned}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_0 \frac{V_0}{2V_0 + V_{eq}}$$

$$\text{A.N.} = 4,00 \cdot 10^{-3} \frac{50}{120}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

19) Tableau d'avancement au double de l'équivalence
Volume = $V_0 + V$ avec $V = 2V_{eq}$

	Ba^{2+}	+	SO_4^{2-}	=	$\text{BaSO}_4(\text{s})$
moles initial	$C_0 V_0$		CV		
moles équilibre	$C_0 V_0 - x_e$ ≈ 0 réactif déficitaire ou limitant		$CV - x_e$ $\approx CV - C_0 V_0$		
concentrations équilibre	≈ 0 (à déterminer avec K_s)		$\approx \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$		

Donc
$$[SO_4^{2-}] = \frac{C V - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$= \frac{2 C_0 V_0 - C_0 V_0}{V_0 + 2 V_{eq}}$$

$$[SO_4^{2-}] = C_0 \frac{V_0}{V_0 + 2 V_{eq}}$$

A.N.
$$= 4,00 \cdot 10^{-3} \frac{50}{90}$$

$$[SO_4^{2-}] = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

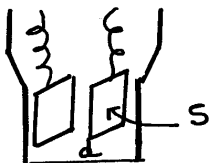
puis

$$[B_2^{2+}] = \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]}$$

$$= \frac{10^{-9,97}}{2,22 \cdot 10^{-3}}$$

$$[B_2^{2+}] = 4,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

20 → On mesure la résistance de la solution piégée entre les deux plaques de la cellule de mesure



(la tension utilisée est alternative pour éviter la polarisation des électrodes)

→ En négligeant les effets de bords :

$$R = \frac{1}{\gamma} \frac{d}{S}$$

$$G = \gamma \frac{S}{d} \quad \leftarrow \frac{d}{S} \text{ en m}^{-1} \text{ (constante de cellule)}$$

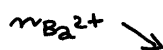
↑ ↑
conductance conductivité

→ La conductivité varie à cause de la dilution. Pour

obtenir la conductivité due à la réaction sans dilution, on multiplie par l'inverse du facteur de dilution

$$\gamma_{\text{corrigé}} = \gamma_{\text{mesure}} \times \frac{1}{\left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)}$$

→ Avant l'équivalence:



Pour un Ba^{2+} qui disparaît dans le précipité, on ajoute deux Na^+ or

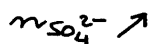
$$\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 = 12,72 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$2\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 10,02 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\boxed{2\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 = -2,70 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

donc γ diminue légèrement

→ Après l'équivalence :



$$\boxed{2\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = +26,02 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

donc γ augmente nettement.

(si la dilution est négligeable, ou si on a fait la correction, on obtient deux segments de droite — non justifié ici —)