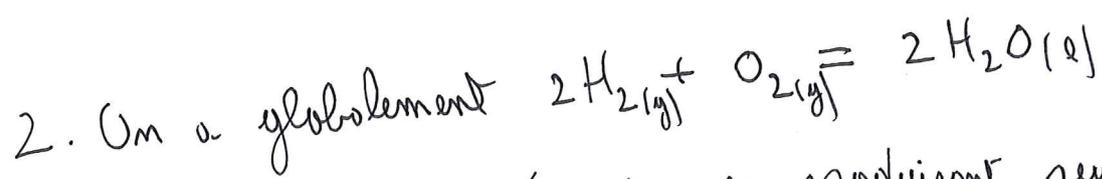
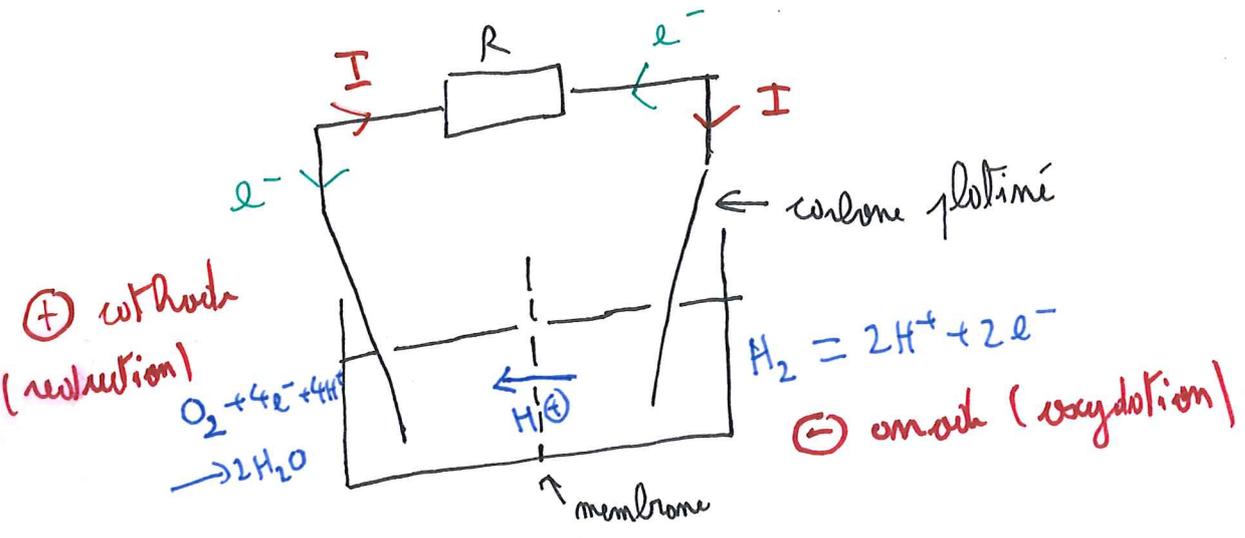


# Exercice 1 : Piles à chimie verte.

1. Dans la pile à hydrogène on a oxydation de  $H_2(g)$  et réduction de  $O_2(g)$ . On a le schéma suivant :



On obtient ainsi de l'énergie en produisant seulement de l'eau, on a donc aucune émission de sous-produit polluant d'où le caractère "vert".

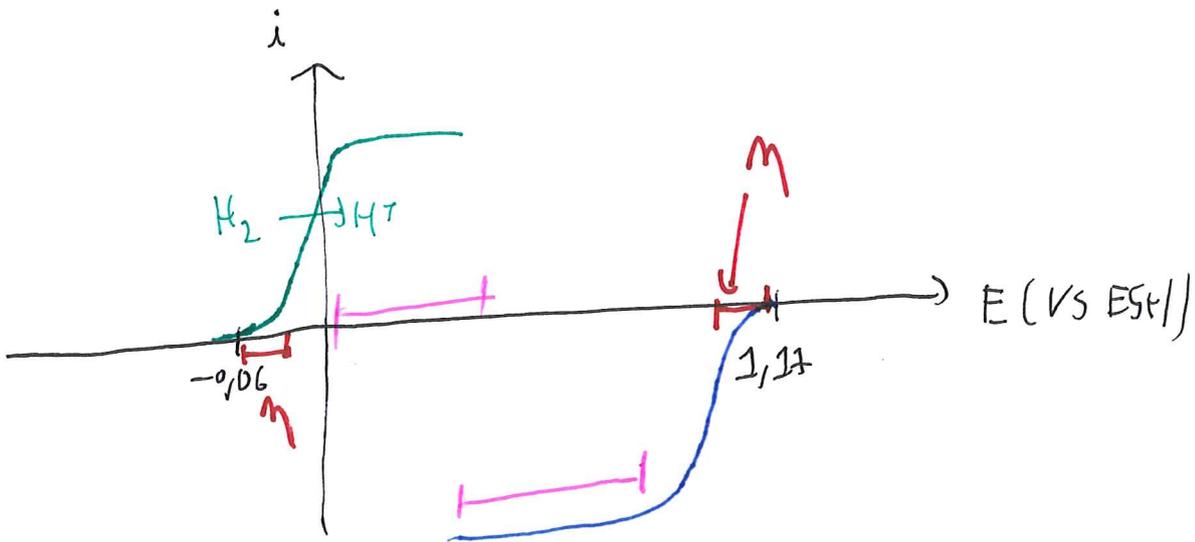
Cependant, à l'heure actuelle le dihydrogène est majoritairement produit par vaporformage d'hydrocarbure et n'est donc pas si "vert" que ça...

De plus, cette pile demande l'utilisation de Pt dont les stocks à l'échelle mondiale sont faibles, on ne peut pas construire une technologie viable sur cette ~~technologie~~ application.

3. Le carbone engendre des surtensions importantes pour les deux réactions; sur Pt on a des systèmes rapides pour la réduction de  $O_2$  et l'oxydation de  $H_2 \Rightarrow$  on utilise le Pt pour la pile. Cependant le Pt est cher on en utilise qu'une ~~fine~~ fine couche déposée sur carbone.

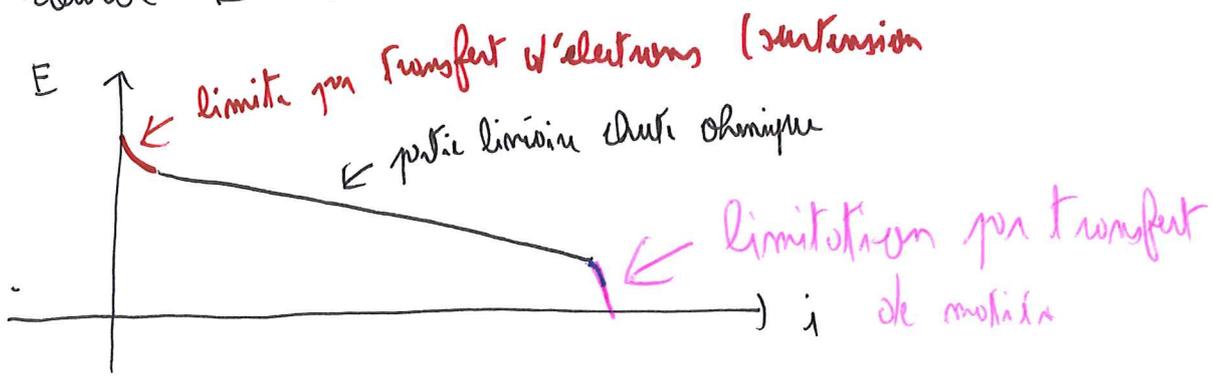
$$4. e^{\circ} = E^{\circ}(O_2/H_2O) - E^{\circ}(H_2^+/H_2) = 1,23 \text{ V}$$

5. On a les courbes  $i-E$  suivantes (à priori)



Rq: On se place à  $pH = 1$  le raisonnement reste le m<sup>^</sup>e quel que soit le pH mais l'ensemble est translaté de 0,06 pH

La courbe  $E = \beta(i)$  donne 3 zones:



6. On a  $W_{\text{el récupérable}} = \Delta_{15}^{\circ}$ .

Une réaction chimique peut libérer de l'énergie par transfert thermique tel que  $\Delta_{15}^{\circ} = Q$

$$\text{On a donc } \eta_{\text{th}} = \frac{W_{\text{el récupérable}}}{\text{Énergie récupérable}} = \frac{\Delta_{15}^{\circ}}{\Delta_{15}^{\circ}}$$

7. Calculons le rendement thermodynamique de la pile :

On a  $\Delta_{15}^{\circ} = \Delta_{15}^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  (pour la réaction  $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$ )

$$\Delta_{15}^{\circ} = 2 S_{m, H_2O}^{\circ} - 2 S_{m, H_2}^{\circ} - S_{m, O_2}^{\circ} = -89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta_{15}^{\circ} = -215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

$$\text{On a donc } \eta_{\text{th}} = 88\%$$

Si l'on se place à  $i = \frac{i_{\text{max}}}{2} \sim 3 \text{ A}$  on a  $e = 96 \text{ V}$

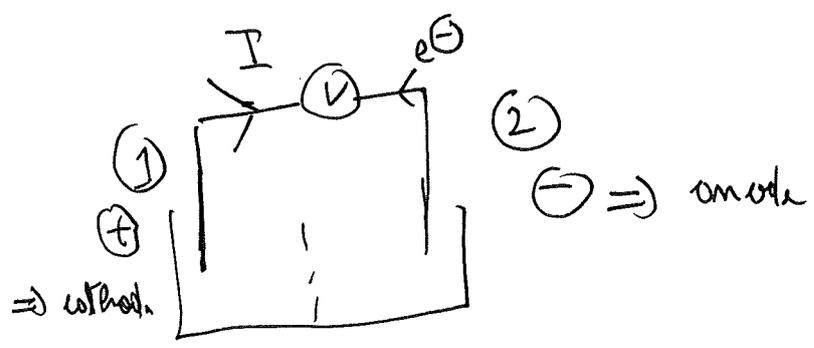
$$\text{D'où } \eta = 0,88 \times \frac{1}{2} \times \frac{96}{2,23} = 0,21$$

On a un rendement donc proche d'un moteur thermique.

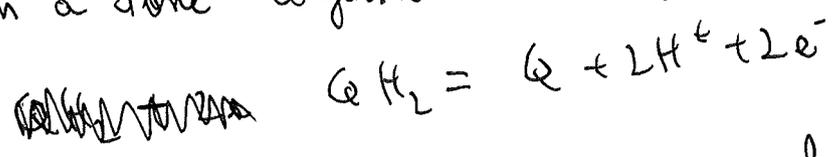
Cependant on a ~~un~~ dans ce cas aucune émission de gaz polluant et une source d'énergie qui pourrait être verte et abondante.



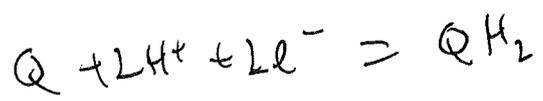
9. (suit.) On a :



On a donc oxydation de l'hydroquinone dans le compartiment (2) :



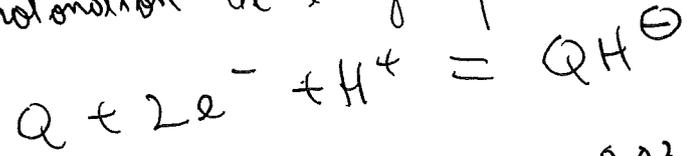
Et réduction de la quinone au pôle (1) (cathode)



10. L'électrode de référence est à pH = 7 on a donc

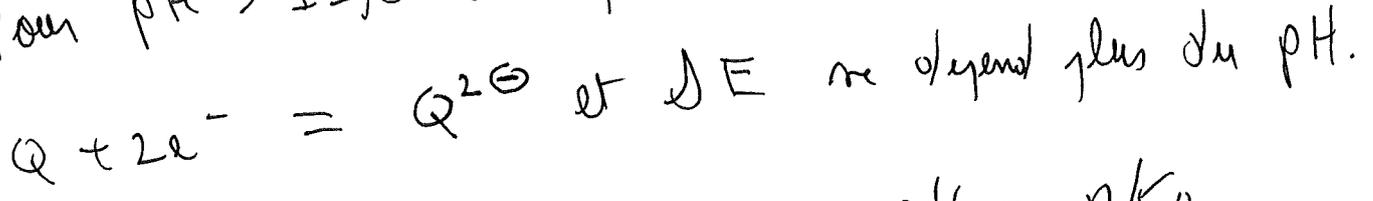
$$\Delta E = -0,06 (pH - 7) \text{ tant que } pH < 10.$$

Lorsque le pH augmente au delà de 10 il peut y avoir déprotonation de l'hydroquinone. On a alors



Et  $E_{pH} = E^0_{Q/QH^\ominus} - 0,03 pH \Rightarrow$  la pente est divisée par 2.

Pour  $pH > 11,5$  on déprotonne le second alcool ; on a :



11. On a rupture de pente pour  $pH = pK_a$

Pour  $pK_{a1} = 10 ; pK_{a2} = 11,5$

12. On a une ou des questions précédentes :

$$\Delta E = 0,06 \times \Delta pH$$

13. D'après l'expression trouvée en 10 on a :

$$\Delta E = -0,06 (pH - 7) \Rightarrow \text{on ne peut pas trouver de } E^0!$$

14. Il suffit de remplacer l'électrode de référence utilisée par une référence classique (ECS; Ag/AgCl)

15. Pour l'électrode (1) le pH ~~augmente~~ <sup>diminue</sup> progressivement  $\Rightarrow E_{(1)} \nearrow$  progressivement  $\Rightarrow$  il s'agit de la courbe (i).

Pour l'électrode (2) le pH augmente au fur et à mesure de la dégradation de l'urée par l'enzyme  $\Rightarrow E_{(2)} \searrow$  progressivement  $\Rightarrow$  courbe (ii)

Dans le cas (3) et (4) les pH sont fixes les potentiels doivent être stables ~~progressivement~~ ~~sans~~ rapidement. On a donc

Electrode (3)  $\Rightarrow$  courbe (iii)

Electrode (4)  $\Rightarrow$  courbe (iv)

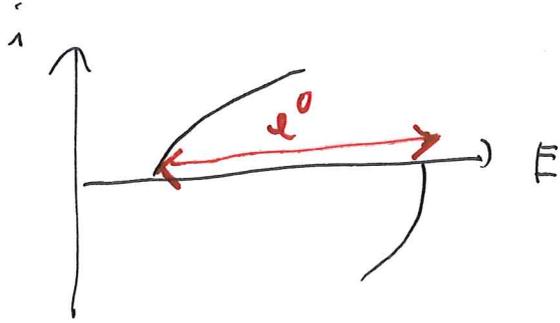
16. Le temps de charge semble être supérieur à 8H

17. On a une anode pour l'électrode (2) ; il y a oxydation.

Il s'agit de la courbe de gauche.

À l'électrode (1) il y a réduction, il s'agit donc de la courbe à i négatif.

18. On retrouve le volen de  $\Delta E$  pour des courants  
nuls :



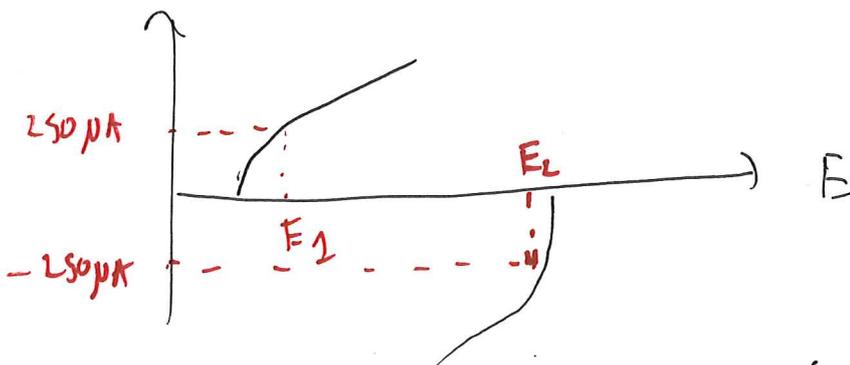
On trouve  $\Delta E \sim 0,20 \text{ V}$  se  
qui est compatible avec un  $\Delta \text{pH} \sim 4$

19. On lit sur la courbe les tensions correspondantes

à  $250 \mu\text{A}$

On trouve

$$\Delta E(i = 250 \mu\text{A}) \approx 0,13 \text{ V}$$



On a  $P = I \times \Delta E = 250 \cdot 10^{-6} \times 0,13 = 33 \mu\text{W}$

20.  $\triangle$  Erreur d'annoncé on a  $P_{\text{rel}} = 4,9 \mu\text{W}$ !

Pour cette puissance on a  $i = \frac{P}{\Delta E} = 67 \mu\text{A}$

Pour une même tension que celle obtenue précédemment le courant est bien moins important ( $\sim \frac{1}{4}$  théorique!)

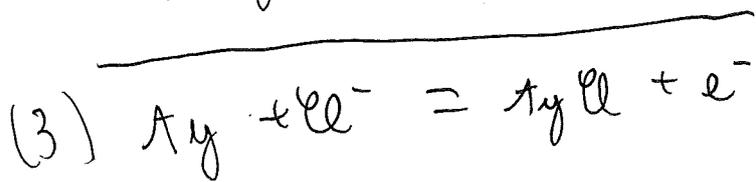
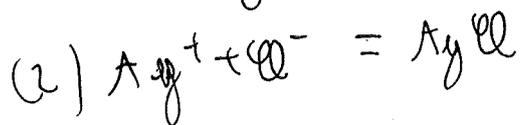
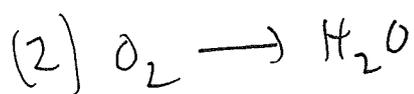
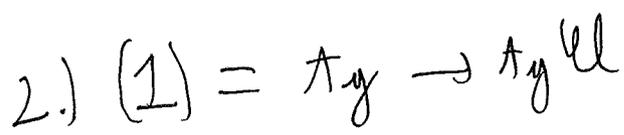
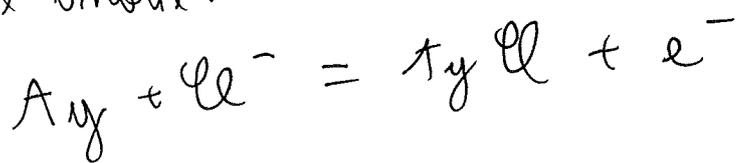
$\Rightarrow$  On a une chute ohmique importante probablement due à l'oxygène - oxygène.

II. Mesure in vivo de la concentration en  $O_2$  dissous.

1. On a réduction de  $O_2$  sur l'électrode de Pt, qui est donc la cathode :



On a oxydation de l'électrode d'argent en AgCl, il s'agit de l'anode.



$$\Delta G^{\circ} = F E^{\circ}_{Ag^+/Ag}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left( \frac{1}{K_s} \right)$$

$$\Delta G^{\circ} = F E^{\circ}_{AgCl/Ag}$$

$$(3) = (1) + (2) \Rightarrow E^{\circ}_{AgCl/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT \ln 10}{F} \log(K_s)$$
$$= 0,214 \text{ V vsESH}$$

$$\text{On a } E_{\text{th}} = E^{\circ}_{AgCl/Ag} + 0,06 \log [Cl^-]$$
$$= 0,178 \text{ V vsESH}$$

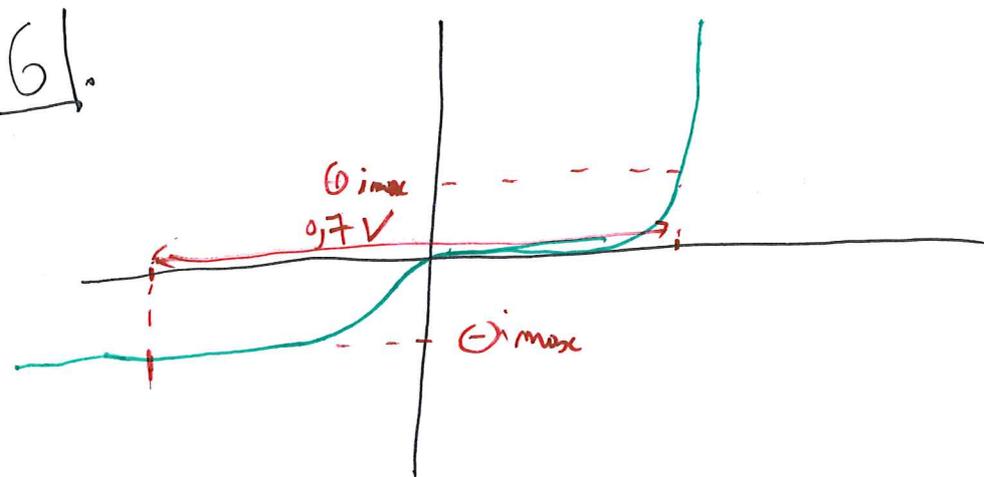
C'est cohérent avec la courbe  $i-E$ .

Le système (1) est rapide, le courant augmente rapidement dès que l'on dépasse le potentiel d'éq.  
 et système (2) est lent :

Le courant augmente lentement après le potentiel thermodynamique sans connaissance du pH c'est dur de dire la sensibilité exacte).

5. La concentration en  $O_2$  est faible dans le milieu, on a une limite de diffusion pour  $E < -0,4V$  vs ESH.

Jusqu'à  $-0,4V$  on est limité par le transfert d' $e^-$ .  
 Après  $-0,4V$  on est limité par le transfert de masse.



Le courant de plateau est proportionnel à  $[O_2]$  dissous.  
 En faisant une courbe d'étalonnage la mesure de  $i$  nous donne  $[O_2]$  (aq)

Pour un potentiel  $-0,6V$  vs ESH on peut avoir réduction à l'eau. Donc si on applique une  $v_{pp}$  trop forte le courant ne sera plus limité par  $[O_2]$

7] On a une évolution linéaire de  $[O_2](x)$

$$\Rightarrow J_{O_2} = D \frac{c(x=0) - c(x=r)}{r}$$

On a une analogie entre I et J et V et C.

On a une loi de type loi d'ohm avec  $R \Leftrightarrow \frac{r}{D}$

8] On a une association de deux interfaces en série on a donc

$$c_{ext} - c_{x=0} = J_{O_2} \times \left( \frac{r_m}{D_m} + \frac{r_{sol}}{D_{sol}} \right)$$

$$\text{D'où } |J_{O_2}| = \frac{c_{ext} - c_{x=0}}{\frac{r_m}{D_m} + \frac{r_{sol}}{D_{sol}}}$$

$$\text{On } D_m \ll D_{sol} \Rightarrow \frac{r_m}{D_m} \gg \frac{r_{sol}}{D_{sol}}$$

$$\Rightarrow J_{O_2} = (c_{ext} - c_{x=0}) \times \frac{D_m}{r_m}$$

9] Pour  $1 O_2$  on a  $4 e^-$  qui naissent :  $(O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O)$

$$\text{Donc } I = \frac{d n_{e^-}}{dt} = 4 F A J_{O_2}$$

10. Si  $E$  est suffisamment négative on a  $[O_2]_{x=0} = 0$

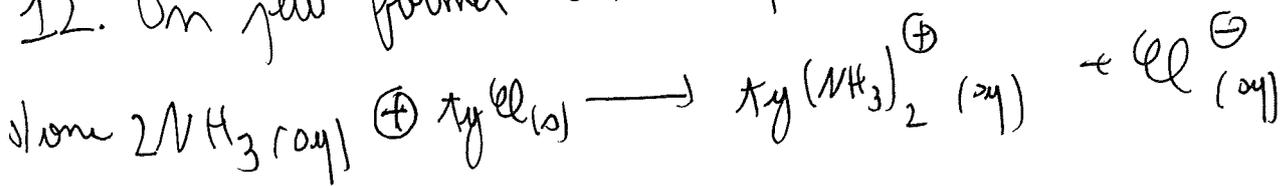
On a donc  $J_{O_2 \text{ max}} = [O_2]_{\text{sat}} \times \frac{D_m}{\delta_m}$

D'où  $i_{\text{max}} = 4FA \times \frac{D_m}{\delta_m} \times [O_2]_{\text{sat}}$

11. On forme une couche d' $Ty$  qui peut conduire qui bloque l'accès de l'oxygène.

$\Rightarrow$  le courant devient limité par l'oxydation et on ne mesure plus  $[O_2]$ .

12. On peut former un complexe entre  $Ty^+$  et  $NH_3$  on a



13. Les potentiels standards dépendent de  $T$  (variation faible pour  $T \sim 298K$ ).

Les coefficients de diffusion varient linéairement avec  $T$  (croissance)

## Centrale Physique et Chimie 2 PSI 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Wieczny (ENS Lyon) ; il a été relu par Stéphane Ravier (Professeur en CPGE), Alexandre Herault (Professeur en CPGE) et Julien Dumont (Professeur en CPGE).

---

Ce sujet est composé de deux parties indépendantes et de longueurs sensiblement équivalentes.

- La première partie traite de deux des nombreuses applications d'un sel commun, le chlorure de sodium : l'obtention des cristaux salins par évaporation de l'eau de mer et l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium pour la production de dichlore et de dihydrogène. La première sous-partie fait appel à des connaissances de chimie en solution aqueuse de première année, mais certaines questions nécessitent une réflexion transversale ou des raisonnements exigeants. Au contraire, la seconde sous-partie repose davantage sur les compétences de seconde année que sont la thermodynamique chimique et l'électrochimie. Les questions sont plus classiques mais s'appuient les unes sur les autres. Il fallait donc progresser rapidement pour espérer répondre aux dernières questions.
- La seconde partie a pour thème la cuisson des œufs à l'aide d'un cuiseur à vapeur d'eau dont on se propose d'analyser quelques caractéristiques. Partant d'un constat apparemment contre-intuitif (la quantité d'eau nécessaire à la cuisson des œufs est d'autant plus faible que leur nombre est important), on modélise le processus de cuisson pour parvenir à une explication quantitative validée par des données expérimentales. S'il est essentiellement question de diffusion thermique, il est également nécessaire de conduire quelques raisonnements non élémentaires.

Ce sujet est fidèle à l'esprit du concours Centrale Supélec : si l'épreuve est relativement longue, elle reste suffisamment guidée pour permettre la progression des candidats. Chaque partie présente une part d'originalité et certaines questions demandent des prises d'initiative, aptitude essentielle pour tout ingénieur.

## INDICATIONS

### Partie I

- I.A.1.b Pour qu'il y ait évaporation, il est nécessaire qu'un équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau se forme. Quels peuvent être les effets du vent et du soleil sur cet équilibre ?
- I.A.3.a Dès l'apparition du premier cristal, l'équilibre de précipitation du chlorure de sodium est vérifié.
- I.A.3.b Si 80 % de la quantité de matière de chlorure de sodium est sous forme de sel, seule 20 % de la concentration initiale en chlorure de sodium est conservée en solution.
- I.A.3.c Quelle est la conséquence de la dissolution d'un sel chloré supplémentaire sur l'équilibre de dissolution du chlorure de sodium ?
- I.B.2 Décomposer l'équation de la réaction d'électrolyse en une combinaison linéaire d'équations de réaction dont les données thermodynamiques sont connues.
- I.B.5 Déterminer la charge électrique échangée  $Q_e$  puis l'énergie électrique utile associée  $\mathcal{E}_{\text{utile}} = Q_e U$ .
- I.B.6 Cette question appelle un raisonnement qualitatif en prenant appui sur l'expression de Nernst du potentiel d'électrode.
- I.B.7 Le domaine de stabilité du dichlore coïncide-t-il avec le domaine de stabilité des ions hydroxyde ?
- I.B.11 Quelle est la conséquence d'une importante et brutale élévation de température d'un gaz ?

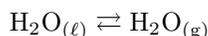
### Partie II

- II.B.2.b Relier  $\theta$ , temps caractéristique de diffusion, à une échelle caractéristique spatiale en analysant une équation de diffusion en ordre de grandeur.
- II.B.3.a Quel serait le sens physique de la solution  $g(\tau)$  de l'équation différentielle en absence de signe négatif devant  $A^2$  ?
- II.B.3.c Penser au théorème de superposition des solutions applicable aux équations différentielles linéaires.
- II.B.4.b Poser  $A = \pi + \varepsilon$  où  $\varepsilon$  représente l'erreur commise et reporter dans l'équation.
- II.B.4.d Exploiter la limite usuelle  $\sin x/x \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1$ .
- II.C.1.a et b Cuire un œuf revient à l'élever en température. Repérer dans l'énoncé les températures de cuisson extrêmes pour obtenir un œuf dur.
- II.C.2 Exploiter l'expression du premier principe appliqué à un système ouvert en régime permanent.
- II.C.3 Intégrer la relation précédente entre  $t = 0$  et  $t = \Delta t_2$ .
- II.C.4 La surestimation de la puissance thermique minimale peut être due aux limites d'un modèle ou à des grandeurs peu fiables.
- II.C.5 Pour estimer le rayon des œufs, faire apparaître la dépendance en  $r_2$  via l'expression de  $\mathcal{E}_d$  proposée à la question II.C.1.

## I. LE CHLORURE DE SODIUM, UN SEL COURANT POUR DE NOMBREUSES APPLICATIONS

**I.A.1.a** La salinité de l'eau de mer correspond à la **masse totale de sels dissous par unité de volume d'eau de mer** : si le chlorure de sodium est de loin le soluté majoritaire, il n'est pas le seul à l'exemple du chlorure de magnésium, c'est pourquoi la salinité de l'eau de mer est supérieure à la concentration massique en chlorure de sodium.

**I.A.1.b** L'évaporation de l'eau correspond au changement d'état entre la phase liquide et la phase gazeuse, ce qui se résume par l'équilibre



Le déplacement de cet équilibre dans le sens direct est favorisé :

- par le **vent**, qui contribue à renouveler l'air humide à la surface de l'eau dû à l'évaporation par un air plus sec favorisant un déplacement de l'équilibre vers la vapeur d'eau ;
- par le **rayonnement solaire** car l'évaporation est un processus endothermique qui est favorisé par l'apport énergétique du rayonnement solaire.

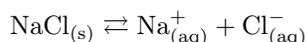
**I.A.2** La concentration molaire moyenne  $c_{\text{NaCl}}$  en chlorure de sodium dans l'eau de mer se déduit de sa concentration massique moyenne  $t_{\text{NaCl}} = 27,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{m_{\text{NaCl}}/M_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{t_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = 4,65 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**I.A.3.a** On pose  $c_{\text{limite}}$  la concentration limite en sel pour qu'il y ait précipitation. Par définition,

$$c_{\text{limite}} = \frac{n}{V_{\text{limite}}} = \frac{c_{\text{NaCl}} V_{\text{initial}}}{V_{\text{limite}}} \quad (\text{I.1})$$

où  $n$  désigne la quantité de matière de chlorure de sodium contenue dans un volume  $V_{\text{initial}}$  d'eau de mer et  $V_{\text{limite}}$  le volume de solution pour que le premier cristal apparaisse. Or, dès le début de la cristallisation, l'équilibre de précipitation est vérifié, soit



ce qui permet d'appliquer la condition d'équilibre de Guldberg et Waage :

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = c_{\text{limite}}^2 \quad (\text{I.2})$$

car  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c_{\text{limite}}$  du fait de la stœchiométrie du sel  $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ . En combinant (I.1) et (I.2), on en déduit le pourcentage de diminution volumique

$$\frac{V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{c_{\text{NaCl}}}{c_{\text{limite}}} = 1 - \frac{c_{\text{NaCl}}}{\sqrt{K_s}} = 92,3 \%$$

**I.A.3.b** Pour que 80 % de la quantité de matière de chlorure de sodium soit sous forme solide, sa concentration à l'état dissous vérifie nécessairement  $c'_{\text{NaCl}} = 0,2 c_{\text{NaCl}}$ . En raisonnant par analogie avec la question précédente,

$$\frac{V_{\text{initial}} - V'_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{c'_{\text{NaCl}}}{\sqrt{K_s}} = 98,5 \%$$

En n'évaporant qu'une partie de l'eau, on évite la précipitation d'autres sels, ce qui constitue une première étape de séparation.

**I.A.3.c** La présence d'autres sels chlorés dissous, tels que le chlorure de magnésium, réduit la solubilité du chlorure de sodium par rapport à la situation où il serait seul en solution : en effet, l'apport d'ions chlorure supplémentaires par la dissolution de chlorure de magnésium au sein d'une solution contenant déjà ces ions tend à vérifier plus rapidement, c'est-à-dire pour une diminution volumique moindre, la condition de précipitation de  $\text{NaCl}_{(s)}$ , ce qui se traduit par une diminution de solubilité du chlorure de sodium : on parle d'**effet d'ion commun**. De fait, les diminutions volumiques précédentes devraient être plus faibles.

On pose  $s$  la solubilité du chlorure de sodium seul en solution. D'après la loi de Guldberg et Waage,

$$s = \sqrt{K_s}$$

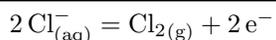
Supposons désormais que la dissolution du chlorure de magnésium apporte une contribution  $c$  à la concentration totale en ions chlorure. La condition d'équilibre s'écrit alors

$$K_s = s' \cdot (s' + c)$$

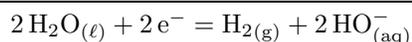
soit encore 
$$s' = \frac{\sqrt{c^2 + 4 K_s} - c}{2} < s$$

où  $s'$  désigne la solubilité du chlorure de sodium en présence de chlorure de magnésium, qui est plus faible qu'en l'absence d'autres sels chlorés.

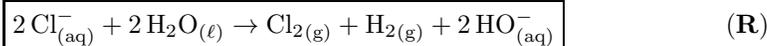
**I.B.1** L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium se traduit par le dégagement de dichlore  $\text{Cl}_{2(g)}$  à l'**anode** (oxydation de  $\text{Cl}^-_{(aq)}$ ) selon la demi-équation



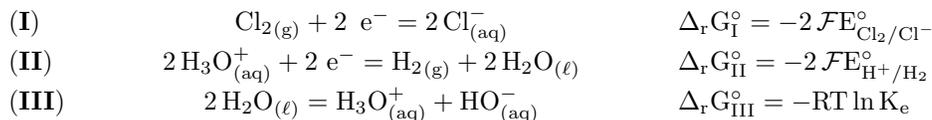
ainsi que le dégagement de dihydrogène  $\text{H}_{2(g)}$  à la **cathode** (réduction de  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ ), en milieu neutre, selon la demi-équation



On en déduit le **bilan de l'électrolyse**.



**I.B.2** Remarquons que l'équation de la réaction d'électrolyse (**R**) peut s'écrire à partir des trois équations suivantes :



En effet, on constate que **(R)** = **-(I)** + **(II)** + 2 **(III)** ce qui nous permet, en appliquant la loi de Hess, d'exprimer l'enthalpie libre standard de réaction de **(R)**, notée  $\Delta_r G_R^\circ$  :

$$\Delta_r G_R^\circ = -\Delta_r G_I^\circ + \Delta_r G_{II}^\circ + 2 \Delta_r G_{III}^\circ$$

soit encore  $\Delta_r G_R^\circ = 2\mathcal{F} \left( E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ \right) - 2RT \ln K_e$

Numériquement,  $\Delta_r G_R^\circ = 422 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $T = 298 \text{ K}$

On en déduit la constante thermodynamique de la réaction (**R**), notée  $K_R^\circ$  :

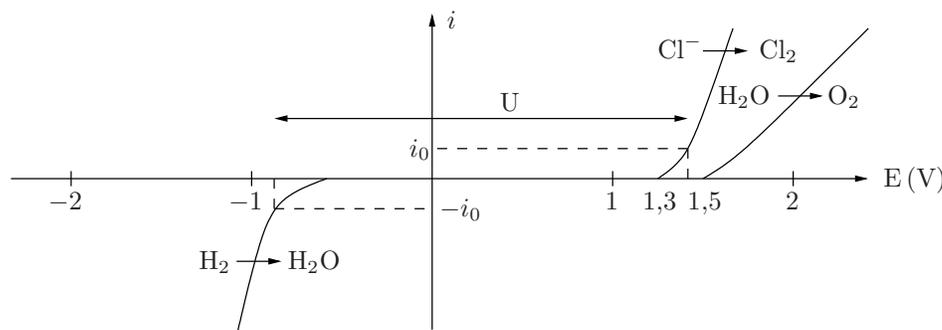
$$K_R^\circ = \exp \left( -\frac{\Delta_r G_R^\circ}{RT} \right)$$

Finalement,

$$K_R^\circ = 9,3 \cdot 10^{-75}$$

Comme  $K_R^\circ \ll 1$ , la réaction (**R**) est **thermodynamiquement défavorisée** dans le sens direct, c'est pourquoi il est nécessaire d'avoir recours à une électrolyse, pour orienter le sens de la réaction par apport d'énergie.

**I.B.3** Les courbes courant-potential pour le procédé à diaphragme mettent en évidence deux vagues d'oxydation et une de réduction. L'oxydation des ions chlorure intervient à un potentiel plus faible que l'oxydation de l'eau pour des raisons cinétiques : en effet, la surtension du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  sur l'électrode de titane a été abaissée pour la favoriser face à l'oxydation de l'eau, qui présente une surtension bien supérieure.



Supposons que l'on impose un courant d'électrolyse  $i_0$ , c'est-à-dire  $i_a = i_0$  et  $i_c = -i_0$  : la tension d'électrolyse  $U$  correspond à la tension qui permet d'assurer la circulation d'un tel courant  $i_0$ .

En appliquant une tension d'électrolyse trop forte, on risque de **favoriser l'oxydation de l'eau** plutôt que celle des ions chlorure.

On parle de mur du solvant pour la courbe courant-potential associée au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  dans la mesure où elle délimite un domaine d'inertie électrochimique du solvant.

**I.B.4** Le phénomène de **surtension anodique** favorise l'oxydation des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  en dichlore  $\text{Cl}_2$  plutôt que celle de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  en dioxygène  $\text{O}_2$  : le choix d'anodes en titane recouvertes d'un mélange à base de ruthénium permet d'abaisser la surtension anodique du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  de sorte que l'oxydation soit observable pour un potentiel de l'ordre de 1,3 V (soit proche du potentiel thermodynamique). En parallèle, la surtension anodique du couple de l'eau est maintenue autour de  $\eta \approx 0,3 \text{ V}$  pour empêcher son oxydation en dessous de 1,5 V.

**I.B.5** Un volume  $V_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ m}^3$  de dichlore à la pression  $p = 1 \text{ bar}$  correspond une quantité de matière de dichlore  $n_{\text{Cl}_2}$  donnée par la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{pV_{\text{Cl}_2}}{RT} = 40 \text{ mol}$$

Compte tenu de la stœchiométrie de la demi-équation (I),  $n_e = 2n_{\text{Cl}_2}$  où  $n_e$  désigne la quantité de matière d'électrons échangés. Par définition,

$$\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{utile}}}{\mathcal{E}_{\text{consommée}}} = \frac{Q_e U}{\mathcal{E}_{\text{consommée}}} = \frac{2n_{\text{Cl}_2} \mathcal{F} U}{\mathcal{E}_{\text{consommée}}}$$

Finalement,

$$\boxed{\mathcal{E}_{\text{consommée}} = \frac{2n_{\text{Cl}_2} \mathcal{F} U}{\eta} = 36 \text{ MJ}}$$

**I.B.6** D'après la loi de Nernst appliquée au couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ,

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} \frac{c^\circ{}^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$\text{À } p_{\text{Cl}_2} = C^{\text{te}}, \quad E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \underbrace{E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}}_{C^{\text{te}}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}$$

Ainsi, si la concentration en ions chlorure diminue, le potentiel d'électrode associé augmente. Or, au-delà de ce potentiel, l'oxydation des ions chlorure est thermodynamiquement possible : si la concentration en ions chlorure venait à être suffisamment faible pour que  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \eta_{\text{aCl}_2/\text{Cl}^-} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \eta_{\text{aO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ , l'oxydation de l'eau prendrait le relais de l'oxydation des ions chlorure : on ne produirait alors plus le dichlore souhaité.

**I.B.7** Dressons le tableau des différents états d'oxydation des espèces chlorées considérées.

	n.o.	
+I	HClO <sub>(aq)</sub>	ClO <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>
0	Cl <sub>2(g)</sub>	
-I	Cl <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>	
	pH	

Dans un diagramme E – pH, les espèces les plus oxydées se trouvent à fort potentiel et les espèces acides se trouvent à pH faible, ce qui permet attribuer les différents domaines de stabilité de Cl<sub>2(g)</sub> et de prédominance de Cl<sub>(aq)</sub><sup>-</sup>, HClO<sub>(aq)</sub> et ClO<sub>(aq)</sub><sup>-</sup> :

$$\boxed{\text{A : Cl}_{2(g)} \quad \text{B : Cl}_{(aq)}^- \quad \text{C : HClO}_{(aq)} \quad \text{D : ClO}_{(aq)}^-}$$

Considérons désormais le domaine de stabilité de l'eau en traçant sur le diagramme l'évolution des potentiels des couples O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, à savoir :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ{}^2} \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p^\circ{}^{1/2}} \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

$$\text{et} \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p^\circ{}^{1/2}} \right) = -0,06 \text{ pH (V)}$$

On remarque que le domaine de stabilité de l'eau et de ses espèces acidobasiques associées, c'est-à-dire H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup>, ne présente pas de zone commune avec le domaine de stabilité de Cl<sub>2</sub>, ce qui indique une nécessaire réactivité de Cl<sub>2</sub> vis-à-vis de HO<sup>-</sup> stables en : cette rencontre n'est en aucun cas désirable puisqu'elle réduirait l'efficacité de l'électrolyse en consommant le composé d'intérêt.

**I.B.8** Par définition du  $K_a$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ ,

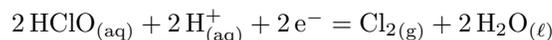
$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}}$$

d'où 
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}}$$

Compte tenu des conditions de tracé du diagramme, on a  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$  à la frontière  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ , d'où

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 7,5$$

**I.B.9** On considère le couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  de demi-équation électronique associée



D'après l'équation de Nernst,

$$E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{HClO}]^2}{c^{\circ 2}} \frac{[\text{H}^+]^2}{c^{\circ 2}} \frac{p^\circ}{p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

Or, d'après les conditions de tracé du diagramme, à la frontière  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ , on a  $[\text{HClO}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En revanche, l'énoncé ne fournit aucune condition de tracé quant à la pression de travail pour les espèces gazeuses. On prendra par commodité  $p_{\text{Cl}_2} = p^\circ$ .

Numériquement, 
$$E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} - 0,06 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

Graphiquement, à la frontière et à pH nul,  $E = 1,57 \text{ V}$  d'où finalement,

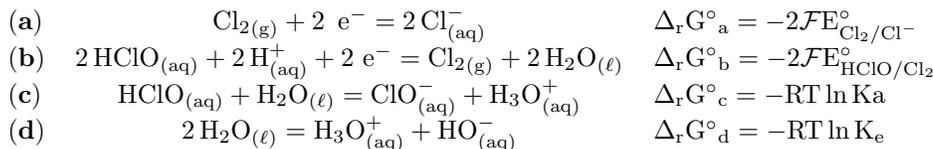
$$E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = 1,63 \text{ V}$$

**I.B.10** En milieu basique, le dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  réagit selon la réaction d'équation



Il s'agit d'une réaction de **dismutation** : l'élément chlore, initialement à l'état d'oxydation 0 dans  $\text{Cl}_2$ , se dismute en deux états d'oxydation distincts,  $-I$  pour  $\text{Cl}^-$  et  $+I$  pour  $\text{ClO}^-$ .

À nouveau, remarquons que l'équation de la réaction de dismutation (D) peut s'écrire comme une combinaison linéaire des équations suivantes :



Ainsi, (D) =  $\frac{\text{(a)}}{2} - \frac{\text{(b)}}{2} + \text{(c)} - 2 \text{(d)}$ , ce qui permet d'écrire d'après la loi de Hess :

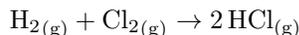
$$\Delta_r G^\circ_D = \frac{\Delta_r G^\circ_a}{2} - \frac{\Delta_r G^\circ_b}{2} - RT \ln K_a + 2 RT \ln K_e$$

soit encore 
$$\Delta_r G^\circ_D = \mathcal{F} \left( E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} - E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} \right) + RT \ln \frac{K_e^2}{K_a}$$

Numériquement, 
$$\Delta_r G^\circ_D = -90,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{à } T = 298 \text{ K}$$

Finalement, 
$$K_D^\circ = 8,5 \cdot 10^{15}$$

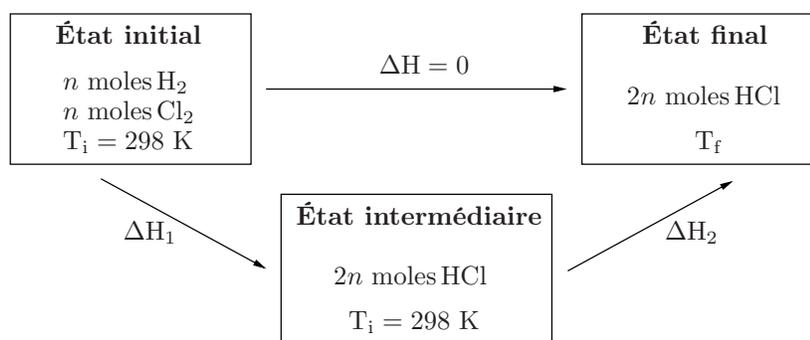
**I.B.11** On considère la réaction de production de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$ , supposée totale :



d'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{HCl}_{(g)}}$  car  $\text{H}_{2(g)}$  et  $\text{Cl}_{2(g)}$  sont des états standard de référence. Supposons que l'on dispose d'une quantité de matière  $n$  de chacun des réactifs et que la transformation ait lieu dans un réacteur isobare adiabatique, ce qui impose  $\Delta H = Q = 0$  où  $Q$  est le transfert thermique vers le système. En exploitant le fait que l'enthalpie du système est une fonction d'état, décomposons la transformation en deux étapes distinctes faisant apparaître un état intermédiaire :

- **Étape 1** : libération d'énergie due à la réaction à  $T_i = 298 \text{ K}$  ;
- **Étape 2** : élévation en température des produits de  $T_i$  à  $T_f$ .

Résumons ce découpage à l'aide d'un cycle thermodynamique.



D'après le cycle thermodynamique précédent,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

soit encore 
$$2n \Delta_f H^\circ_{\text{HCl}_{(g)}} + 2n c_p (T_f - T_i) = 0$$

Finalement, 
$$T_f = T_i - \frac{\Delta_f H^\circ_{\text{HCl}_{(g)}}}{c_p} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ K} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si la réaction ne se traduit pas par une augmentation de la quantité de matière de gaz, reste que l'élévation importante en température a pour conséquence un **accroissement considérable du volume gazeux**, c'est-à-dire une explosion.

On parle de température de flamme lorsque la transformation est isobare et de température d'explosion lorsqu'elle est isochore.

**I.B.12.a** Au sein de cellule d'électrolyse considérée, le diaphragme remplit un double rôle :

- **maximiser le rendement énergétique** en évitant la dismutation du dichlore gazeux formé  $\text{Cl}_{2(g)}$  en ions chlorure  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  et en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(aq)}$  ;
- **prévenir les risques d'explosion** en empêchant la rencontre du dichlore gazeux  $\text{Cl}_{2(g)}$  avec le dihydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$  pour former du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$ .

**I.B.12.b** Le recours à un diaphragme constitué de fibres d'amiante imprégnées de résines organofluorées permet certes d'être sélectif vis-à-vis des différents ions présents en solution, néanmoins la migration des ions à travers la membrane est difficile ce qui se traduit par une augmentation de la **résistance interne** de la cellule d'électrolyse : un tel facteur électrocinétique présente un coût énergétique non négligeable.

S'il peut paraître surprenant d'appliquer une tension d'électrolyse  $U = 3,5 \text{ V}$  alors que les données thermodynamiques (potentiels d'électrode donnés par la loi de Nernst) et cinétiques (surtensions anodique  $\eta_a$  et cathodique  $\eta_c$ ) ne le justifient pas au regard des courbes courant-potentiel, il est également nécessaire de prendre en compte, en plus de la chute ohmique de la solution  $ri$ , une tension de membrane  $\phi_{\text{memb}}$  qui s'explique par sa polarisation dès l'instauration du courant. Ainsi,

$$U = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \eta_a - \eta_c + ri + \phi_{\text{memb}}$$

**I.B.12.c** Le diaphragme ne présente pas une sélectivité absolue : ainsi, malgré leur différence notable de rayon ionique, les ions chlorure et sodium peuvent diffuser à travers la membrane, d'où la présence en sortie du circuit cathodique d'un mélange de soude ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ) et de solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ).

## II. DE LA CUISSON DES ŒUFS

**II.A.1** On considère le système {cuisson + résistance + eau}. En supposant la transformation isobare et adiabatique pendant le chauffage,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{cuisson}} + \Delta H_{\text{résistance}} + \Delta H_{\text{eau}} = 0 \\ m_c c (T_{\text{eb}} - T_0) - \mathcal{P} \Delta t_1 + m_0 c (T_{\text{eb}} - T_0) &= 0 \end{aligned}$$

d'où finalement

$$\Delta t_1 = \frac{(m_c + m_0) c (T_{\text{eb}} - T_0)}{\mathcal{P}}$$

Notons que  $\Delta H_{\text{résistance}} < 0$  parce que l'énergie enthalpique est libérée par la résistance.

**II.A.2** La valeur en eau du cuisson  $m_c$  se déduit du raisonnement précédent

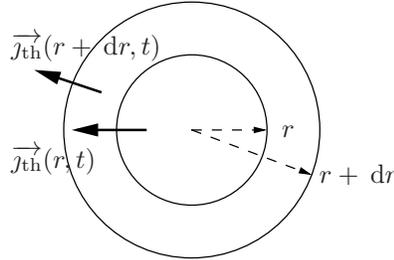
$$m_c = \frac{\mathcal{P} \Delta t_0}{c (T_{\text{eb}} - T_0)} - m_0 = 32,0 \text{ g}$$

**II.B.1** La cuisson des œufs se traduit par une réorganisation protéique et une libération plus ou moins importante d'eau selon le type de cuisson désiré : la pique à la base du gobelet permet, par perçage de l'œuf, la **libération de l'eau contenue dans l'œuf pendant la cuisson** de sorte à éviter la rupture de sa coquille par augmentation de la pression.

Il est néanmoins surprenant de se soucier d'une surpression qui ne peut intervenir que si toute l'eau liquide est vaporisée, puisque le changement d'état s'effectue quant à lui à pression constante soit à  $p = 1 \text{ bar}$ .

Dans une moindre mesure, on pouvait également évoquer la dilatation des constituants de l'œuf sous l'effet de l'augmentation de température.

**II.B.2.a** Considérons une couche sphérique élémentaire de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ . Par symétrie du système étudié, on suppose que les quantités vectorielles sont radiales et ne dépendent spatialement que de  $r$ ; en particulier, le vecteur densité de flux thermique, noté  $\vec{j}_{\text{th}}(r, t)$ , est selon  $\vec{u}_r$  de sorte à pouvoir définir sans ambiguïté  $j_{\text{th}}(r, t)$ , sa projection sur cet axe.



La variation d'enthalpie  $d^2H$  au sein de la couche élémentaire d'épaisseur  $dr$  pendant un temps  $dt$  s'écrit

$$d^2H = \mu c T(r, t + dt) d\tau - \mu c T(r, t) d\tau$$

où  $d\tau = 4\pi r^2 dr$  désigne le volume élémentaire de la couche d'épaisseur  $dr$ . Ainsi,

$$d^2H = 4\pi r^2 \mu c \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} dr dt \quad (\text{II.1})$$

En se plaçant à pression constante et en absence de tout travail autre que les forces de pression, on a également

$$d^2H = \delta^2Q$$

Dressons le bilan énergétique de la couche élémentaire d'épaisseur  $dr$  pendant  $dt$ .

$$\delta^2Q = \Phi_{\text{entrant}} dt - \Phi_{\text{sortant}} dt$$

où  $\Phi_{\text{entrant}}$  et  $\Phi_{\text{sortant}}$  correspondent respectivement aux flux thermiques entrant et sortant de la couche élémentaire. Par conséquent,

$$\delta^2Q = 4\pi r^2 j_{\text{th}}(r, t) dt - 4\pi (r + dr)^2 j_{\text{th}}(r + dr, t) dt$$

Posons  $\phi(r, t) = r^2 j_{\text{th}}(r, t)$  et remarquons que

$$\delta^2Q = -4\pi \frac{\partial r^2 j_{\text{th}}(r, t)}{\partial r} dr dt = -4\pi \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial r} dr dt$$

Or, d'après la loi de Fourier,  $\vec{j}_{\text{th}}(r, t) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T(r, t) = -\lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \vec{u}_r$  par unidimensionnalité du système. Ainsi, par projection selon  $\vec{u}_r$ , on en déduit

$$d^2H = \delta^2Q = 4\pi \lambda \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) dr dt \quad (\text{II.2})$$

En égalant (II.1) et (II.2), on obtient finalement

$$\boxed{\frac{\lambda}{\mu c} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{\partial T(r, t)}{\partial t}}$$

**II.B.2.b** Appliquons les changements de variable proposés à l'équation de la chaleur explicitée précédemment en remarquant que

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial \rho} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial \tau}$$

ce qui permet d'écrire

$$\frac{\lambda}{\mu c} \frac{1}{r_2^2} \frac{1}{\rho^2} \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( r_2^2 \rho^2 \frac{1}{r_2} \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \tau}$$

soit encore

$$\frac{\lambda \theta}{\mu c r_2^2} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \tau}$$

de sorte à expliciter l'expression attendue

$$\boxed{\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \tau} \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{\mu c r_2^2}{\lambda}}$$

On peut remarquer que  $\theta$ , temps caractéristique de diffusion thermique, est proportionnel à  $r_2^2$ , ce qui est cohérent avec l'évolution des échelles caractéristiques spatiale et temporelle pour une équation de diffusion.

Considérons une équation de diffusion unidirectionnelle selon un axe  $\vec{u}_x$  :

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

soit en ordre de grandeur

$$D \frac{T}{\Delta x^2} \sim \frac{T}{\Delta t}$$

d'où

$$\boxed{\Delta t \sim \frac{\Delta x^2}{D}}$$

On retrouve la même dépendance en temps et longueur caractéristiques.

**II.B.3.a** Posons  $T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + f(\rho)g(\tau)$  et injectons cette expression dans l'équation adimensionnée de la chaleur

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial T}{\partial \tau}$$

de sorte à obtenir

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 g(\tau) \frac{df(\rho)}{d\rho} \right) = f(\rho) \frac{dg(\tau)}{d\tau}$$

soit encore

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{1}{f(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{df(\rho)}{d\rho} \right) = \frac{1}{g(\tau)} \frac{dg(\tau)}{d\tau} \quad (\text{II.3})$$

De cette séparation des variables, il résulte que chaque terme de (II.3) ne dépend uniquement que d'une variable, qu'il s'agisse de  $\rho$  ou de  $\tau$ . De fait, ce terme ne peut dépendre explicitement d'aucune de ces variables : il s'agit donc d'une constante, notée B, dont le signe sera étudié plus loin. En particulier, (II.3) peut se réécrire

$$\boxed{\frac{1}{g(\tau)} \frac{dg(\tau)}{d\tau} = B}$$

soit encore

$$\frac{dg(\tau)}{d\tau} - B g(\tau) = 0$$

de solution générale

$$g(\tau) = \alpha e^{B\tau} \quad \text{avec } \alpha \text{ réel}$$

Remarquons que, si la constante  $B$  était positive, alors la fonction  $g(\tau)$ , obtenue par résolution de l'équation différentielle associée, serait une fonction exponentielle croissante avec le temps, ce qui signifierait que la température en ce point tendrait vers l'infini au bout d'un temps très long : un tel modèle n'aurait pas de **sens physique**, c'est pourquoi  $B$  est nécessairement négatif. De fait, il existe une unique constante réelle positive  $A$  telle que  $B = -A^2$ , ce qui permet de réécrire la solution générale de l'équation différentielle sous la forme

$$\boxed{g(\tau) = \alpha e^{-A^2 \tau}} \quad \text{avec } \alpha \text{ réel}$$

**II.B.3.b** Posons désormais  $f(\rho) = F(\rho)/\rho$  et calculons dans un premier temps

$$\frac{df(\rho)}{d\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dF(\rho)}{d\rho} - \frac{F(\rho)}{\rho^2}$$

En reportant dans l'équation aux variables isolées (**II.3**),

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{1}{f(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{df(\rho)}{d\rho} \right) = -A^2$$

on a 
$$\frac{1}{\rho} \frac{1}{F(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dF(\rho)}{d\rho} - F(\rho) \right) = -A^2$$

en dérivant 
$$\frac{1}{\rho} \frac{1}{F(\rho)} \left( \frac{dF(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2F(\rho)}{d\rho^2} - \frac{dF(\rho)}{d\rho} \right) = -A^2$$

d'où finalement

$$\boxed{\frac{d^2F(\rho)}{d\rho^2} + A^2 F(\rho) = 0}$$

Cette équation différentielle, dite de l'oscillateur harmonique, admet pour solution, avec  $a$  et  $b$  réels :

$$F(\rho) = a \cos(A\rho) + b \sin(A\rho)$$

donc 
$$f(\rho) = a \frac{\cos(A\rho)}{\rho} + b \frac{\sin(A\rho)}{\rho}$$

Or,  $f$  ne peut pas diverger en  $\rho = 0$ , ce qui impose  $a = 0$ . Finalement,

$$\boxed{f(\rho) = b \frac{\sin(A\rho)}{\rho}}$$

**II.B.3.c** D'après les deux questions précédentes, on déduit que toute fonction à variables séparées de la forme

$$T_0(\rho, \tau) = \frac{\beta \sin(A\rho)}{\rho} e^{-A^2 \tau}$$

avec  $\beta$  réel et  $A$  réel positif, est une solution de l'équation de la chaleur adimensionnée. Or, il s'agit d'une équation différentielle linéaire, ce qui nous permet d'en exprimer la solution générale  $T(\rho, \tau)$  à l'aide du théorème de superposition :

$$\boxed{T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \sum_i \frac{\beta_i \sin(A_i \rho)}{\rho} e^{-A_i^2 \tau}}$$

Les coefficients  $A_i$  se déduisent de l'application des **conditions aux limites**, c'est-à-dire en  $r = r_2$  soit encore en  $\rho = 1$  tandis que les **conditions initiales** permettent d'explicitier les coefficients  $\beta_i$ .

Si les conditions initiales sont connues, les conditions aux limites sont déterminées par le choix d'un modèle d'échanges thermiques au niveau de la coquille, comme la loi de Newton, qui fait l'objet de la suite du sujet.

Signalons également que le nombre de fonctions à sommer est dénombrable du fait des conditions aux limites (quantification des modes propres).

**II.B.4.a** Exprimons le flux thermique  $\vec{j}_{\text{th}}$  au niveau de la coquille de l'œuf, c'est-à-dire en  $r = r_2$  ou en  $\rho = 1$ , à partir de la **loi de Newton**

$$\vec{j}_{\text{th}} = h (T(\rho = 1, \tau) - T_{\text{eb}}) \vec{u}_r = h \beta \sin(A) e^{-A^2 \tau} \vec{u}_r \quad (\text{II.4})$$

ainsi qu'à partir de la **loi de Fourier** pour  $r$  (ou  $\rho$ ) quelconque

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \vec{u}_r = -\frac{\lambda}{r_2} \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \vec{u}_r$$

soit

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\frac{\lambda \beta}{r_2} \left( \frac{A}{\rho} \cos(A\rho) - \frac{1}{\rho^2} \sin(A\rho) \right) e^{-A^2 \tau} \vec{u}_r$$

À la coquille,

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\frac{\lambda \beta}{r_2} (A \cos(A) - \sin(A)) e^{-A^2 \tau} \vec{u}_r \quad (\text{II.5})$$

En égalant les deux expressions (II.4) et (II.5) du flux thermique au niveau de la coquille de l'œuf, on déduit :

$$h \sin(A) = -\frac{\lambda}{r_2} (A \cos(A) - \sin(A))$$

Finalement,

$$\boxed{\frac{A}{1 - r_2 h / \lambda} = \tan(A)} \quad (\text{II.6})$$

**II.B.4.b** Dans l'objectif de montrer que  $A \approx \pi$  est une solution acceptable de l'équation précédente, posons  $A = \pi + \varepsilon$  et supposons que  $|\varepsilon| \ll \pi$ . En reportant dans l'équation et puisque la fonction tangente est  $\pi$ -périodique,

$$\frac{\pi + \varepsilon}{1 - r_2 h / \lambda} = \tan(\varepsilon)$$

Au premier ordre en  $\varepsilon$ ,

$$\frac{\pi + \varepsilon}{1 - r_2 h / \lambda} = \varepsilon$$

d'où

$$\boxed{\varepsilon = -\frac{\pi \lambda}{r_2 h} \approx -0,07}$$

Puisque  $|\varepsilon| \ll \pi$ , on vérifie bien que  $A \approx \pi$  est une première solution légèrement surestimée de l'équation (II.6) dans  $\mathbb{R}_+^*$  avec une erreur de l'ordre de  $|\varepsilon| \approx 0,07$ .

**II.B.4.c** En prenant  $A = \pi$ , on en déduit

$$\boxed{T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \frac{\beta \sin(\pi\rho)}{\rho} e^{-\pi^2 \tau}}$$

Ainsi, à la surface de l'œuf, c'est-à-dire en  $\rho = 1$ ,  $T(\rho = 1, \tau) = T_{\text{eb}}$  ce qui revient à considérer que  $h$  est infini.

**II.B.4.d** Soit  $T_c^0 = 20^\circ\text{C}$  la température au centre de l'œuf à  $t = 0$ , d'après l'énoncé, c'est-à-dire à  $\rho = 0$  et  $\tau = 0$ . En utilisant  $\sin x/x \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1$ ,

$$T_c^0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left[ T_{\text{eb}} + \frac{\beta \sin(\pi\rho)}{\rho} \right] = T_{\text{eb}} + \beta\pi$$

Finalement,

$$\boxed{\beta = \frac{T_c^0 - T_{\text{eb}}}{\pi} = -25^\circ\text{C}}$$

**II.B.5.a** Le temps de cuisson  $\Delta t_2$  d'un œuf dur de rayon  $r_2$  est donné par le temps nécessaire pour que le centre de l'œuf atteigne la température  $T_c = 80^\circ\text{C}$ . Or,

$$T(\rho = 0, \Delta\tau_2) = T_c = T_{\text{eb}} + \beta\pi e^{-\pi^2\Delta\tau_2}$$

d'où 
$$\Delta\tau_2 = -\frac{1}{\pi^2} \ln \left( \frac{T_c - T_{\text{eb}}}{\beta\pi} \right)$$

Finalement,

$$\boxed{\Delta t_2 = \frac{\theta}{\pi^2} \ln \left( \frac{\beta\pi}{T_c - T_{\text{eb}}} \right)}$$

**II.B.5.b** En reportant les expressions de  $\beta$  et  $\theta$  dans l'expression  $\Delta t_2$ , on en déduit le temps de cuisson  $\Delta t_2$  d'un œuf dur de rayon  $r_2 = 2,5 \text{ cm}$ .

$$\boxed{\Delta t_2 = \frac{\mu c r_2^2}{\pi^2 \lambda} \ln \left( \frac{T_c^0 - T_{\text{eb}}}{T_c - T_{\text{eb}}} \right) = 6,1 \cdot 10^2 \text{ s} \approx 10 \text{ min}}$$

Ce résultat est **réaliste** dans la mesure où on considère communément qu'il faut laisser cuire les œufs 10 minutes après l'ébullition de l'eau pour qu'ils soient durs.

Le temps de cuisson fourni en question II.C.4 permet de confirmer cette application numérique.

**II.C.1.a** On considère qu'un œuf est dur lorsque le jaune a atteint la température minimale de  $80^\circ\text{C}$  pour avoir totalement coagulé. L'énergie minimale de cuisson  $\mathcal{E}_{\text{d min}}$  d'un œuf dur peut donc s'apparenter à l'énergie pour élever en température un volume équivalent d'eau de  $T_i = 20^\circ\text{C}$  à  $T_f^{\text{min}} = 80^\circ\text{C}$

soit encore 
$$\mathcal{E}_{\text{d min}} = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \mu c (T_f^{\text{min}} - T_i)$$

Numériquement,

$$\boxed{\mathcal{E}_{\text{d min}} = 16 \text{ kJ}}$$

L'énoncé fournit également la température de coagulation totale du jaune de  $85^\circ\text{C}$ , qui pouvait être utilisée pour estimer  $\mathcal{E}_{\text{d min}}$ .

**II.C.1.b** En s'appuyant sur un raisonnement analogue, l'énergie maximale de cuisson  $\mathcal{E}_{\text{d max}}$  d'un œuf dur s'apparenterait à élever en température un volume équivalent d'eau de  $T_i = 20^\circ\text{C}$  à  $T_f^{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$ , température maximale atteignable dans l'eau en ébullition.

$$\mathcal{E}_{\text{d max}} = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \mu c (T_f^{\text{max}} - T_i)$$

Numériquement,

$$\boxed{\mathcal{E}_{\text{d max}} = 22 \text{ kJ}}$$

**II.C.1.c** On définit alors l'énergie de cuisson  $\mathcal{E}_d$  d'un œuf dur par :

$$\mathcal{E}_d = \frac{\mathcal{E}_{d \min} + \mathcal{E}_{d \max}}{2} = 19 \text{ kJ}$$

Il est possible de confirmer ce résultat à partir de la donnée  $\mathcal{E}_d = 19 \text{ kJ}$  fournie à la question II.C.4.

**II.C.2** D'après le premier principe appliqué au système ouvert proposé en régime permanent,

$$D_m (\Delta h + \Delta e_c) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$

où  $\Delta h$ ,  $\Delta e_c$ ,  $\mathcal{P}_u$  et  $\mathcal{P}_{th}$  désignent respectivement la variation d'enthalpie massique, la variation d'énergie cinétique massique, la puissance des forces – autres que les forces de pression – exercées sur le système et la puissance thermique reçue par le système. Détaillons les différentes contributions :

- $\Delta h = \ell_v$  pour la vaporisation de l'eau ;
- $\Delta e_c = 0$  d'après la description du système ;
- $\mathcal{P}_u = 0$  puisqu'aucune force n'est mise en jeu ;
- $\mathcal{P}_{th} = \mathcal{P} - \mathcal{P}_f - n \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt}$  puisque les œufs n'appartiennent pas au système.

Ainsi, on en déduit le bilan thermodynamique pendant le temps  $dt$  :

$$D_m \ell_v dt = (\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) dt - n d\mathcal{E}(t)$$

Finalement,

$$D_m \ell_v + n \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = \mathcal{P} - \mathcal{P}_f$$

**II.C.3** Effectuons un bilan énergétique du système entre  $t = 0$  et  $t = \Delta t_2$  par intégration, en supposant  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{P}_f$  constantes,

$$\ell_v \int_0^{\Delta t_2} D_m dt + n \int_0^{\Delta t_2} \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} dt = (\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \int_0^{\Delta t_2} dt$$

Par définition de  $\Delta t_2$ ,  $m_0 \ell_v + n \mathcal{E}_X = (\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2$

Finalement,

$$m_0 = \frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2 - n \mathcal{E}_X}{\ell_v}$$

On remarque que la **masse d'eau à introduire** dans le cuiseur est une **fonction affine décroissante du nombre d'œufs à cuire**, ce qui est cohérent avec les graduations du gobelet, qui indiquent que la quantité d'eau nécessaire à la cuisson est d'autant plus grande que le nombre d'œufs à cuire est faible.

**II.C.4** La puissance thermique minimale  $\mathcal{P}$  que doit fournir la résistance électrique pour pouvoir cuire  $n = 7$  œufs durs se déduit des résultats de la question précédente.

$$\mathcal{P} = \frac{m_0 \ell_v + 7 \mathcal{E}_d}{\Delta t_2} + \mathcal{P}_f$$

Seule la masse d'eau à introduire est inconnue : utilisons le fait que 120 mL d'eau sont nécessaires à la cuisson d'un œuf dur ainsi que la photographie du gobelet. En le modélisant par un cylindre, on peut estimer le volume d'eau  $V$  nécessaire à la

cuisson de 7 œufs durs : la graduation 7 - dur se situe à environ 4/5 de la hauteur de la graduation 1 - dur, d'où

$$V \approx \frac{4}{5} \times 120 \approx 100 \text{ mL soit } m_0 \approx 100 \text{ g}$$

Numériquement,

$$\boxed{\mathcal{P} \approx 600 \text{ W}}$$

La puissance thermique minimale obtenue, bien que ne tenant pas compte des pertes thermiques, est bien supérieure à la puissance électrique du modèle de cuiseur étudié. Une telle différence peut s'expliquer de différentes façons :

- soit par la **faiblesse du modèle considéré** : en effet, on considère que l'ensemble de l'eau liquide à  $T_{\text{eb}}$  est vaporisé alors qu'il est seulement nécessaire de maintenir un équilibre liquide-vapeur pour permettre la cuisson des œufs. Dans la mesure où la puissance permettant la vaporisation de tout le volume d'eau représente plus de 60 % de la puissance thermique minimale estimée, on comprend aisément une telle surestimation ;
- soit par la **sous-estimation du temps de cuisson**  $\Delta t_2$ , ce qui nécessiterait une puissance thermique plus importante pour fournir une même énergie.

**II.C.5** Au regard des développements théoriques, on vérifie bien expérimentalement que la masse – et donc le volume – d'eau à introduire dans le cuiseur suit bien une **loi affine décroissante avec le nombre d'œufs à cuire**, quelle que soit la nature de leur cuisson.

En particulier, la droite spécifique à la cuisson des œufs durs – de coefficient directeur  $a$  et d'ordonnée à l'origine  $b$  – renseigne sur la **dimension des œufs** qui ont servis à l'étalonnage du gobelet ainsi que sur leur **temps de cuisson** : en effet, d'après la modélisation mise en œuvre, les paramètres  $a$  et  $b$  de la droite propre à la cuisson des œufs durs vérifient

$$a = -\frac{\mathcal{E}_d}{\ell_v} = -5,94 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad \text{et} \quad b = \frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2}{\ell_v} = 1,26 \cdot 10^{-1} \text{ kg}$$

On en déduit que le rayon  $r_{\text{etal}}$  des œufs étalons est donné par

$$\boxed{r_{\text{etal}} = \left( \frac{-3 a \ell_v}{2 \pi \mu c (T_f^{\text{max}} + T_f^{\text{min}} - 2 T_i)} \right)^{1/3} = 2,2 \text{ cm}}$$

On retrouve des œufs d'étalonnage au rayon cohérent et proche de la valeur de 2,5 cm exploitée tout au long de l'énoncé.

De même, la durée de cuisson des œufs  $\Delta t_2$  s'obtient via

$$\boxed{\Delta t_2 = \frac{b \ell_v}{\mathcal{P} - \mathcal{P}_f} \approx 8,1 \cdot 10^2 \text{ s} \approx 14 \text{ min}} \quad \text{en prenant } \mathcal{P}_f = 0$$

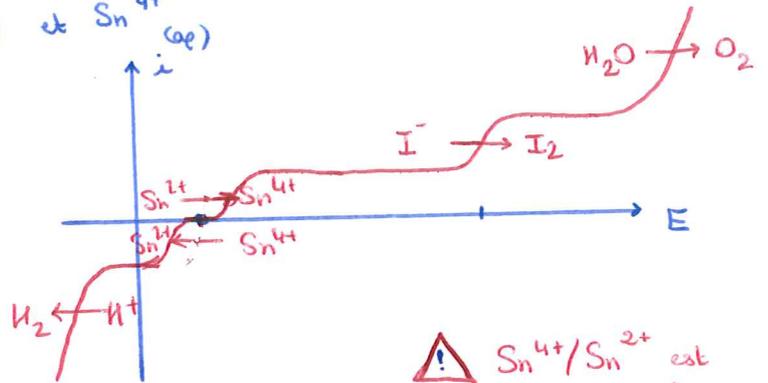
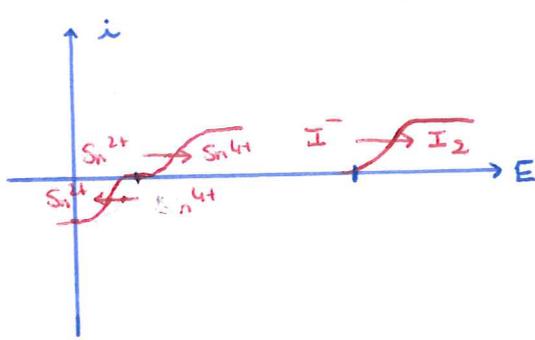
Ce temps de cuisson est tout à fait réaliste, bien que légèrement supérieur aux 10 minutes communément admises. Il permet entre autres de conforter une des hypothèses expliquant la surestimation de la puissance thermique minimale du cuiseur.

La donnée de la courbe associée à la cuisson des œufs durs permet de valider  $m_0 \approx 100 \text{ g}$  de la question II.C.4 puisque  $r_{\text{etal}} \approx 2,5 \text{ cm}$ . Notons néanmoins que si  $m_0$  estimée est supérieur à la valeur suggérée par la courbe, il s'agit de tenir compte de la légère différence de taille des œufs mis en jeu et surtout de l'approximation cylindrique pour estimer le volume d'eau.

Remarquons également que  $a = -\mathcal{E}_d/\ell_v$  conduit à  $\mathcal{E}_d = 13 \text{ kJ}$  ce qui est significativement différent des 19 kJ utilisés.

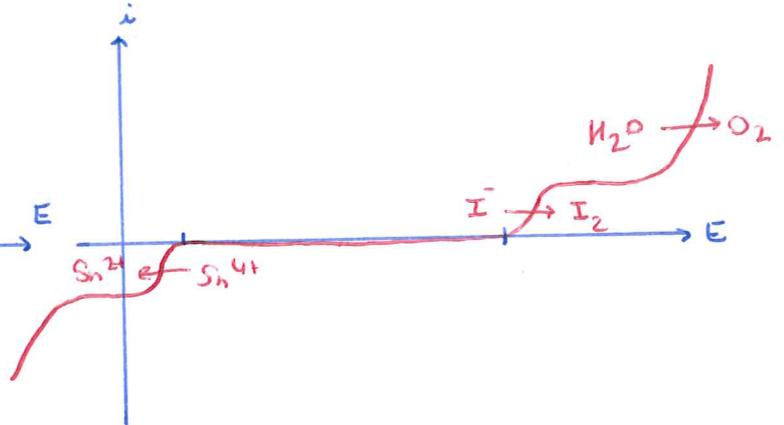
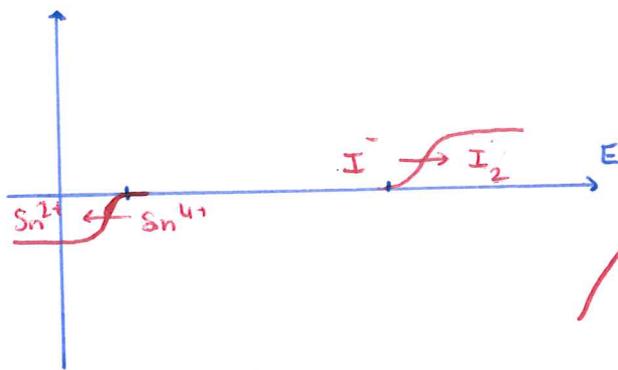
### 5. Courbes intensité-potentiel

① • solution contenant  $I^-$  (aq),  $Sn^{2+}$  (aq) et  $Sn^{4+}$  (aq)



⚠  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  est lent sur platine

② • solution contenant  $I^-$  (aq) et  $Sn^{4+}$  (aq)



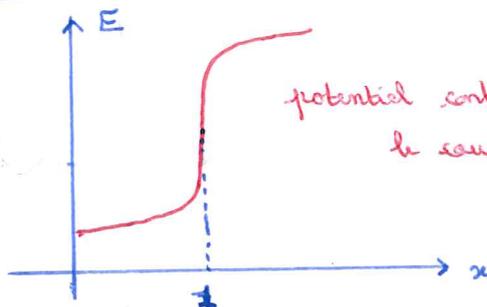
6. Pour  $x=0$ , solution contenant  $Sn^{2+}$  (aq)

Pour  $x=0,5$ , solution contenant  $Sn^{2+}$  (aq),  $Sn^{4+}$  (aq) et  $I^-$  (aq) ①

Pour  $x=1$ , solution contenant  $Sn^{4+}$  (aq) et  $I^-$  (aq) ②

Pour  $x=1,5$ , solution contenant  $Sn^{4+}$  (aq),  $I^-$  (aq) et  $I_2$  (aq) ③

### Alors du potentiel d'électrode de platine en fonction de $x$



potentiel contrôlé par le couple  $I_2/I^-$

potentiel contrôlé par le couple  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$

### Potentiel d'électrode en $x=0,5$

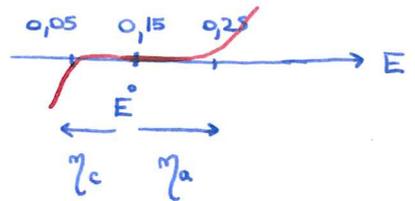
↳ composition de la solution  $[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}] = \frac{c_0}{2}$  et  $[I^-] = c_0$

↳ relation de Nernst

$$E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{c_0/2}{c_0/2} \right) = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = 0,15 \text{ V /ESH}$$



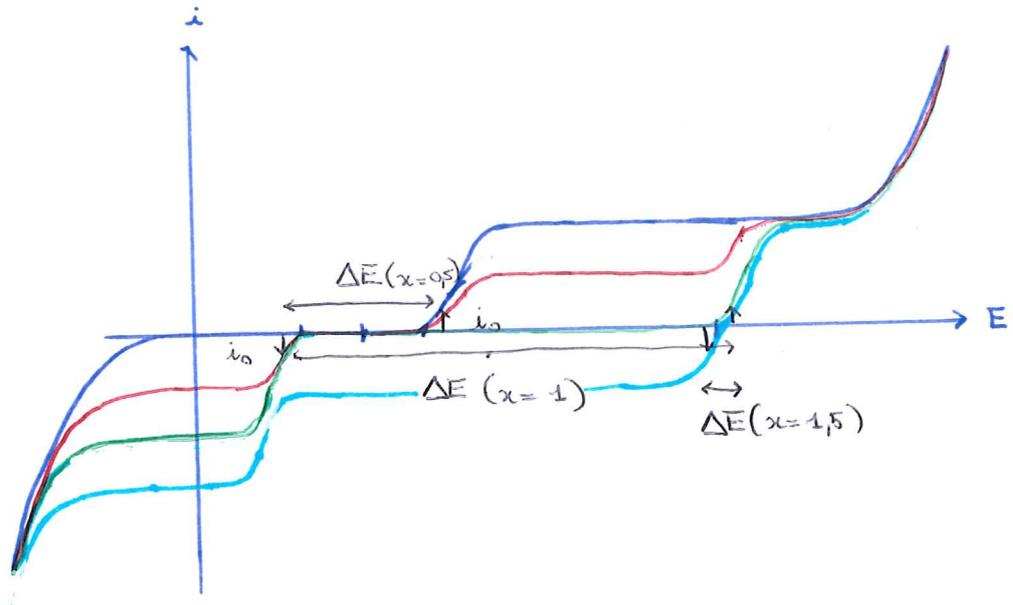
7. Avant l'équivalence, le potentiel est contrôlé par le couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  qui est lent sur platine.



→ potentiel  $E(i=0)$  mal défini entre 0,05V et 0,25V

titrage avec suivi potentiométrique à courant nul peu utile si couple lent  $\alpha = 0$

8.



- $\alpha = 0$
- $\alpha = 0,5$
- $\alpha = 1$
- $\alpha = 1,5$

