

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

Sujet

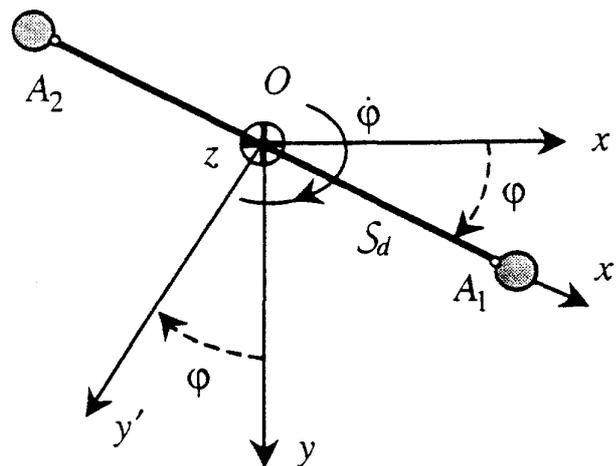
<u>Un exemple simple de servomécanisme à bifurcation mécanique.....</u>	2
I. <u>Solide tournant.....</u>	3
II. <u>Système déformable astreint à tourner uniformément.....</u>	4
A. <u>Énergie potentielle.....</u>	4
B. <u>Positions d'équilibre relatif du système astreint à tourner uniformément.....</u>	5
III. <u>Influence d'un ressort vertical.....</u>	6
<u>Chauffe-eau solaire.....</u>	8
I. <u>Les lois.....</u>	8
II. <u>Capteur solaire.....</u>	8
III. <u>Chauffe-eau solaire.....</u>	9
A. <u>Approche simplifiée.....</u>	10
B. <u>Dépendance en x des températures.....</u>	10
<u>Codépôt électrochimique cuivre-zinc.....</u>	12
I. <u>Diagrammes E-pH.....</u>	12
II. <u>Électrolyse.....</u>	13
III. <u>Utilisation d'une solution cyanurée.....</u>	13

Un exemple simple de servomécanisme à bifurcation mécanique

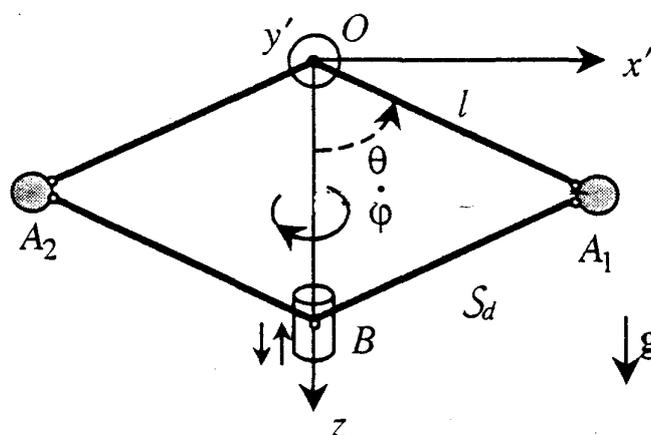
On se propose d'étudier un système mécanique déformable constituant un servomécanisme à bifurcation. Ce servomécanisme, de type régulateur à boules, fut inventé par l'ingénieur écossais J. Watt en 1788.

On considère le système déformable S_d représenté sur la figure. Il est constitué d'un losange plan articulé OA_1BA_2 de côté $l=0,3m$, qui peut tourner autour de sa diagonale verticale OB . L'extrémité supérieure O est fixée au bâti extérieur \mathcal{B} , auquel est associé le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}(Oxyz)$, supposé galiléen, alors que l'extrémité basse B peut coulisser librement sur l'axe vertical descendant Oz du référentiel.

L'autre diagonale du losange, horizontale, porte à ses extrémités deux masselottes identiques A_1 et A_2 de masse $m=0,5kg$. Toutes les autres masses du système sont négligeables devant m .



Vue de dessus



Vue de face

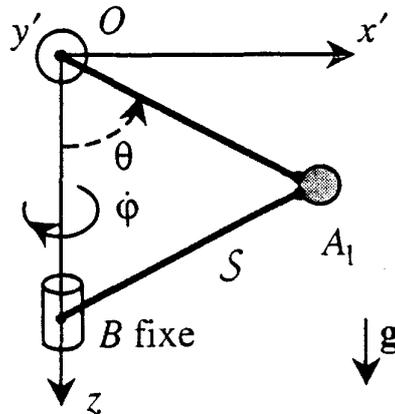
On désigne par Ozx' le plan du référentiel tournant $\mathcal{R}'(Ox'y'z)$ associé au losange, par \vec{g}

le champ de pesanteur terrestre, de valeur $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$, par θ l'angle $(Oz, \overrightarrow{OA_1})$ que fait la tige OA_1 avec Oz et par φ l'angle (Ox, Ox') . Sauf mention contraire, on supposera que θ varie entre 0 et $\pi/2$.

I. Solide tournant

On envisage ici le problème simplifié suivant: l'extrémité B est fixée sur l'axe Oz et on a gardé uniquement les deux tiges OA_1 et BA_1 . Le système simplifié est donc un solide (θ est constant) (voir figure). On communique initialement à ce solide S une vitesse angulaire $\dot{\varphi}_0$ autour de l'axe de rotation Oz .

On étudie le mouvement dans \mathcal{R} .



- Exprimer, dans la base de $\mathcal{R}' : (\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_z)$, en fonction de $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$ et de l, θ
 - le vecteur vitesse de A_1 par rapport à \mathcal{R}
 - le vecteur accélération de A_1 par rapport à \mathcal{R}
- Exprimer, dans la base de $\mathcal{R}' : (\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_z)$, en fonction de $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$ et de m, l, θ
 - le vecteur quantité de mouvement \vec{P} de S par rapport à \mathcal{R}
 - le vecteur moment cinétique \vec{L}_O de S par rapport à \mathcal{R} en O
- On désigne par \vec{R} et $\vec{\Gamma}_O$ la somme et le moment en O des actions de contact qu'exerce \mathcal{B} sur S
 - A l'aide des théorèmes de la résultante cinétique et du moment cinétique en O , appliqués à ce solide S , trouver les expressions de \vec{R} et $\vec{\Gamma}_O$ en fonction de $\dot{\varphi}$, $\ddot{\varphi}$ et de m, g, l, θ dans la base $(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_z)$.
 - Quelles sont les actions de contact exercées par le solide S sur l'axe. Commenter. Quels sont les risques pour les paliers de liaisons?
- Il est donc préférable d'utiliser un solide symétrique tel que le losange OA_1BA_2 plutôt que sa moitié OA_1B .
 - Déterminer les expressions de \vec{R} et $\vec{\Gamma}_O$ si le solide est le losange OA_1BA_2 (θ est

constant)?

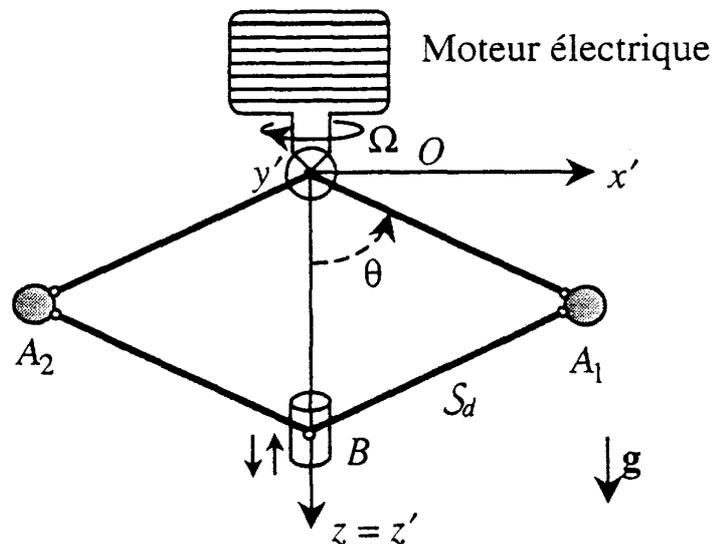
- Commenter.

5. Toutes les liaisons sont supposées parfaites.

- Quelle est la valeur de la projection selon Oz du moment en O : $\vec{\Gamma}_O$ des actions de contact de \mathcal{B} sur \mathcal{S} .
- Le solide étant le solide-losange, que peut-on alors dire de $\dot{\varphi}$, sachant que les liaisons sont parfaites?
- Donner l'expression de l'énergie cinétique E_k du solide-losange en fonction de $\dot{\varphi}$ et de m, l, θ ? Retrouver, en justifiant le raisonnement avec précision, le résultat précédent, concernant $\dot{\varphi}$, à l'aide de l'énergie.

II. Système déformable astreint à tourner uniformément

L'extrémité B peut désormais coulisser sans frottement le long de l'axe de rotation. Un moteur impose, au plan Ozx' du losange maintenant déformable OA_1BA_2 un vecteur vitesse angulaire de rotation constant $\vec{\Omega} = \Omega \vec{e}_z$ ($\Omega = \dot{\varphi}$) par rapport à \mathcal{R} , en exerçant le couple moteur supplémentaire de moment $\vec{M}_m = M_m \vec{e}_z$ (voir figure). Le référentiel \mathcal{R}' lié au plan du losange tourne donc à vitesse angulaire constante $\vec{\Omega}$ par rapport à \mathcal{R} .



Toutes les liaisons intérieures et extérieures sont supposées parfaites.

A. Énergie potentielle

6. Que peut-on dire de la puissance totale des actions intérieures de contact entre les différentes parties de \mathcal{S}_d ?
7. Quelle est, en fonction de Ω et M_m , la puissance fournie par le moteur au système articulé \mathcal{S}_d dans \mathcal{R} . Y-a-t-il conservation de l'énergie mécanique totale pour \mathcal{S}_d dans \mathcal{R} galiléen? Pourquoi?

8. Que vaut cette puissance dans \mathcal{R}' lié au losange. Justifier. Y-a-t-il conservation de l'énergie mécanique totale pour S_d dans le référentiel \mathcal{R}' lié au plan du losange. Quelles forces supplémentaires doit-on faire intervenir dans \mathcal{R}' au cours d'un bilan d'énergie?

Dans la suite, on se place dans le référentiel \mathcal{R}' .

9. Exprimer dans la base de \mathcal{R}' : $(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_z)$, la vitesse de A_1 par rapport à \mathcal{R}' en fonction de $\dot{\theta}$ et des autres constantes du problème

10. Quelle est l'expression de l'énergie cinétique E_k' de S_d , par rapport au référentiel tournant \mathcal{R}' , en fonction de $\dot{\theta}$ et des autres constantes du problème.

11. Quelle est l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur $E_{p,g}(\theta)$ du système. On prendra l'origine de cette énergie en $\theta = \pi/2$.

12. Rappel concernant les référentiels non galiléens: on considère ici dans un référentiel $\mathcal{R}'(Ox'y'z)$ un point M de masse m , de vitesse \vec{v} dans \mathcal{R}' . Ce référentiel \mathcal{R}' tourne par rapport à un référentiel galiléen \mathcal{R} à la vitesse angulaire constante $\vec{\Omega} = \Omega \vec{e}_z$ autour d'un axe Δ_{Oz} . On désigne par H le projeté orthogonal de M sur Δ_{Oz} . On pose $\overrightarrow{HM} = x' \vec{e}_{x'}$, $\overrightarrow{OM} = x' \vec{e}_{x'} + z \vec{e}_z$, $\vec{v} = \frac{dx'}{dt} \vec{e}_{x'} + \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$.

- Rappeler l'expression de la force de Coriolis pour le point M dans \mathcal{R}' . Quel est le travail de cette force dans \mathcal{R}' . Les forces de Coriolis interviennent-elles dans un bilan d'énergie?
- Rappeler l'expression de la force d'inertie d'entraînement $\vec{f}_{i,e}$ pour le point M dans \mathcal{R}' en fonction de m , $\vec{\Omega}$, \overrightarrow{HM} . Justifier que cette force est ici normale (et centrifuge). Exprimer le travail élémentaire de cette force dans \mathcal{R}' . En déduire l'expression de l'énergie potentielle associée en fonction de x' et des constantes.

13. On revient au problème étudié. Montrer alors que, dans le référentiel \mathcal{R}' tournant à la vitesse angulaire constante, on doit tenir compte d'une énergie potentielle supplémentaire, d'expression: $E'_{p,c} = -\alpha m l^2 \Omega^2 \sin^2 \theta$, si son origine est prise en $\theta = 0$, α étant un facteur numérique que l'on déterminera.

14. L'énergie potentielle totale E'_p dans \mathcal{R}' peut se mettre sous la forme:

$$E'_p = E_0 \left(-\cos \theta - \frac{u^2}{2} \sin^2 \theta \right) \text{ où } E_0 \text{ et } u \text{ sont deux quantités positives que l'on exprimera en fonction de } m, g, l, \Omega \text{ et } \omega_0 = (g/l)^{(1/2)}.$$

15. Calculer E_0 et ω_0 en précisant leurs unités SI.

B. Positions d'équilibre relatif du système astreint à tourner uniformément

16. Quelles sont les positions d'équilibre de S_d dans \mathcal{R}' (θ varie entre 0 et $\pi/2$)? A quelle condition y-a-t-il deux positions d'équilibre?

17. Étudier la stabilité des positions d'équilibre pour $u < 1$ et pour $u > 1$.

18. Le cas $u = 1$ doit être traité à part. Le développement limité de E'_p , au voisinage de

$\theta=0$, au quatrième ordre en θ , donne alors: $E'_p = -E_0 + 3E_0 \frac{\theta^4}{4!}$. Que peut-on en déduire quant à la stabilité de l'équilibre?

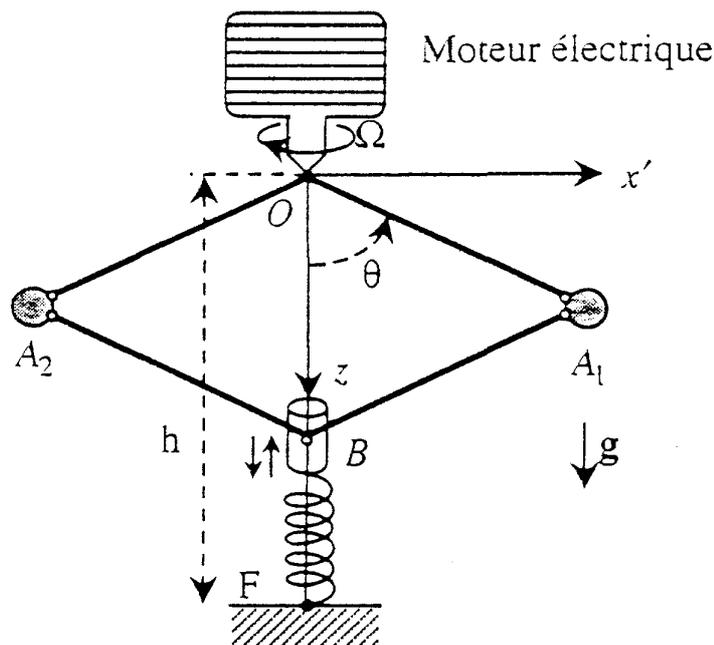
19. Application numérique: on veut que la position d'équilibre stable soit $\theta_e = 45^\circ$. Quelle est, en tours par minute, la vitesse de rotation Ω correspondante ? Application numérique.

20. Représenter sur un même graphe l'allure de $\frac{E'_p}{E_0} = f(\theta)$ dans les cas $u = 0, 1, \sqrt{2}, 3$ (θ varie entre 0 et $\pi/2$). Commenter.

21. Représenter l'allure du graphe donnant la variation des position d'équilibre (trait plein pour l'équilibre stable θ_e et trait pointillé pour l'équilibre instable) en fonction de u .

22. Même question en supposant que le dispositif autorise le croisement de A_1 et A_2 qui peuvent échanger leur position (θ varie ici entre $-\pi/2$ et $\pi/2$). Commenter la notion de « bifurcation » (brisure de symétrie).

III. Influence d'un ressort vertical



Entre le point inférieur B du losange articulé et un point fixe F situé sur l'axe de rotation Oz , à une distance h de O , on place un ressort, de raideur K et de longueur à vide l_0 (voir figure). On règle la position de F de telle sorte que $h = l_0 + 2l$.

23. On introduit la quantité $\omega_r = (K/m)^{1/2}$ et $\eta^2 = 2(\omega_r/\omega_0)^2$. Quelles sont, en fonction de θ , les expressions de l'énergie potentielle élastique introduite par le ressort et de l'énergie potentielle totale du système? Écrire l'énergie potentielle totale du système sous la forme

$$E'_p = \text{Constante} + E'_0 \left(-\cos \theta - \frac{u'^2}{2} \sin^2 \theta \right) \quad \text{où } E'_0 \text{ et } u'^2 \text{ s'expriment en fonction de } E_0, u^2 \text{ et } \eta^2 .$$

24. Trouver, en fonction de u et η les nouvelles positions d'équilibre du système lorsque le moteur impose la vitesse de rotation constante Ω . Étudier leur stabilité.
25. On se place dans le cas où $\omega_r = \omega_0$. Quelle doit être la nouvelle vitesse de rotation Ω pour que la position $\theta_e = 45^\circ$ soit à nouveau une position d'équilibre stable ?
-

Chauffe-eau solaire

On admettra que le verre est totalement transparent au rayonnement solaire (on néglige l'absorption et la réflexion du rayonnement solaire par le verre) mais qu'il peut être assimilé à un corps noir dans le domaine spectral du flux radiatif terrestre.

On désigne Φ_{soleil} la puissance solaire reçue par unité de surface au niveau du sol avec $\Phi_{\text{soleil}} = 800 \text{ W m}^{-2}$. Les rayons solaires arrivent sous incidence normale.

I. Les lois

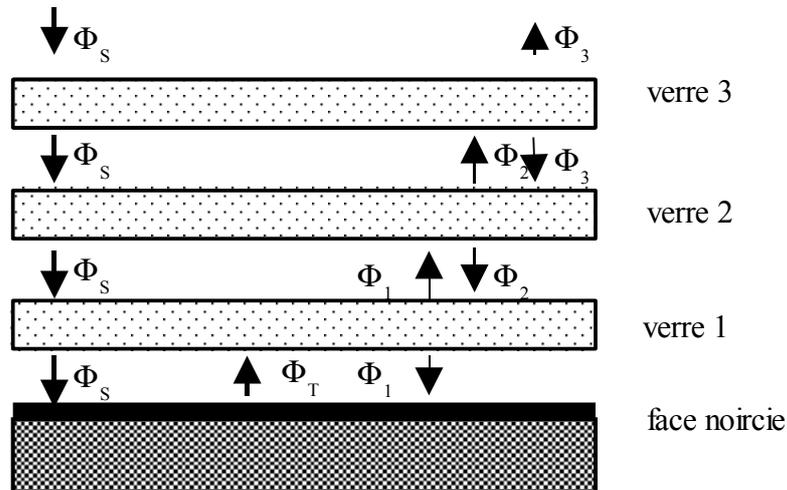
- Rappeler la loi de déplacement de Wien. On indique, pour la valeur numérique, que le soleil (de température moyenne $T_S = 5780 \text{ K}$) émet un rayonnement principalement situé dans le domaine visible avec $\lambda_{\text{MAX}} = 0,500 \mu\text{m}$.
- La croûte terrestre est assimilée à un corps noir. En utilisant un ordre de grandeur raisonnable pour les températures, déterminer la longueur d'onde d'émission radiative maximale de la croûte terrestre.
- Rappeler la loi de Stefan-Boltzmann (on rappelle la valeur numérique de la constante de Stefan $\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).

II. Capteur solaire

Un capteur solaire est constitué d'une plaque (P), dont la surface S orientée vers le soleil est noircie et considérée comme un corps noir. L'autre face est brillante et n'échange pas de rayonnement avec le milieu extérieur.

- En négligeant les pertes par conduction et par convection
 - Calculer la température T_0 d'équilibre de la plaque.
 - Quelle est la longueur d'onde d'émission radiative maximale du rayonnement émis?
- On interpose entre la face noircie de (P) et le rayonnement solaire, parallèlement à (P), une plaque de verre (V). Soient T_1 et T_V les températures respectives de la plaque et de la vitre.
 - Déterminer à l'équilibre radiatif (les seuls échanges thermiques sont dus au rayonnement) T_1 et T_V en fonction de T_0 .
 - Application numérique: calculer T_1 et T_V .
- On interpose maintenant entre la face noircie de (P) et le rayonnement solaire, trois vitres 1, 2, 3 identiques à (V) (voir figure). On ne tient compte que des seuls échanges thermiques dus au rayonnement.
 - Déterminer à l'équilibre la température T_2 (de la plaque (P)) en fonction de T_0 .
 - Application numérique: calculer T_2 .

- Déterminer le flux surfacique total - autre que le flux solaire - compté positivement vers le haut dans chaque couche d'air de ce capteur. Commenter le résultat.

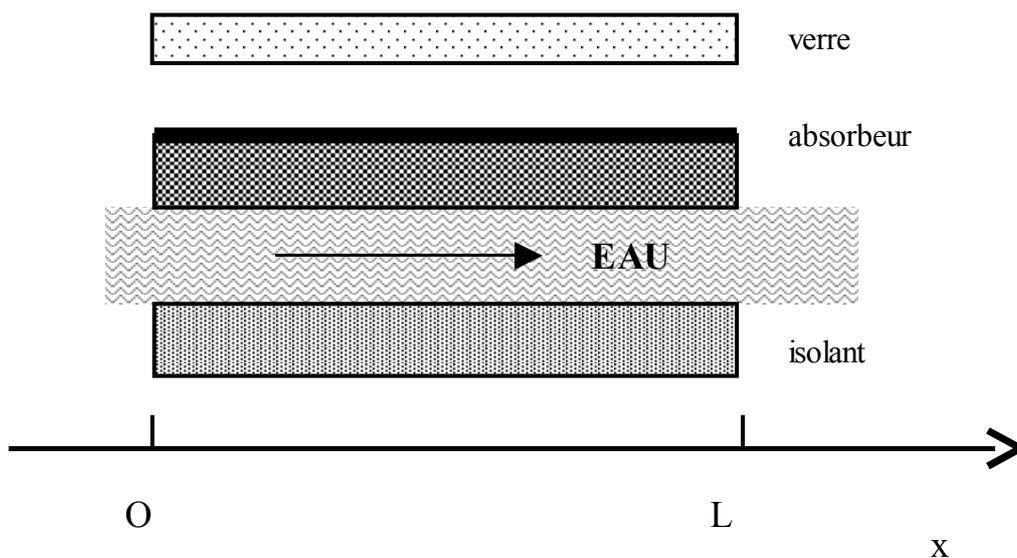


III. Chauffe-eau solaire

On reprend le dispositif avec une seule vitre. De l'eau circule selon x au contact de la plaque (ou absorbeur) dont la face noircie absorbe l'énergie solaire. L'eau circule entre l'absorbeur et une autre plaque constituée d'un isolant thermique parfait.

Pour simplifier, on tient compte uniquement des phénomènes de rayonnement (soleil, verre, face noircie de l'absorbeur) déjà décrits précédemment et des échanges conducto-convectifs entre l'absorbeur et l'eau caractérisés par le coefficient de transfert conducto-convectif $h = 800 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

On se place en régime stationnaire. De plus, on suppose que la température du verre, celle de l'absorbeur, celle de l'eau ne dépendent que de la variable spatiale x .



A. Approche simplifiée

En première approximation on suppose les températures uniformes, c'est-à-dire indépendantes de x . L'eau est à une température (moyenne spatiale) T , l'absorbeur à T' , le verre à T_V (différent de T_V calculé plus haut). L'eau emporte, par unité de surface du capteur, la puissance Φ_{eau} .

7. Exprimer en fonction des températures et des constantes du problème le flux surfacique conducto-convectif de l'absorbeur vers l'eau.
8. Définir un rendement η (inférieur à 1) en fonction de Φ_{eau} et Φ_{soleil} pour ce chauffe-eau solaire.
9. On suppose ici que le rendement η est connu. Exprimer les températures T' et T_V en fonction de T_0 et η . Déterminer T . Application numérique $\eta=0,56$, calculer T' , T_V , T .

B. Dépendance en x des températures

On tient compte dans une étude plus précise de la dépendance en x des températures pour l'eau $T=T(x)$ et pour l'absorbeur $T'=T'(x)$. On cherche la valeur du rendement de chauffe eau.

On suppose désormais que la plaque de verre est à la température $T_V=T_a=280\text{ K}$ (température de l'air ambiant).

Les échanges thermiques se font uniquement perpendiculairement à l'axe x , ce qui revient à négliger la conductivité thermique de l'eau et celle de l'absorbeur.

Les échanges thermiques entre l'absorbeur et l'eau suivent la loi de Newton (coefficient $h=800\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$).

Les échanges radiatifs entre l'absorbeur et le verre sont linéarisés (on introduit un coefficient h_R supposé uniforme)

10. Écrire l'expression exacte du flux radiatif surfacique en x de l'absorbeur vers le verre puis l'expression approchée linéarisée, avec le coefficient h_R , utilisée par la suite. Proposer une valeur numérique pour h_R en utilisant les valeurs numériques de températures obtenues lors de l'approche simplifiée précédente. On adoptera la valeur: $h_R=6,7\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$. Comparer à la valeur de h .
11. Faire un bilan énergétique pour une tranche élémentaire dx d'absorbeur pendant dt (on désigne par $\ell=1\text{ m}$, la largeur de la plaque d'absorbeur et par $L=2\text{ m}$ sa longueur selon x)

12. Bilan énergétique pour la tranche élémentaire dx d'eau:

- Le débit massique de l'eau est $D=9,0\text{ kg.heure}^{-1}$. Quelle est la masse d'eau qui passe pendant la durée dt ?
- Quelle est la variation d'enthalpie pour un kg d'eau entre l'abscisse x et l'abscisse $x+dx$? (la chaleur massique de l'eau est $c=4,18.10^3\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$).
- Faire un bilan énergétique pour la tranche élémentaire dx d'eau en régime permanent

pendant dt .

13. En déduire l'équation différentielle vérifiée par $T(x)$. Introduire une longueur caractéristique L_c et une température limite T_{lim} .
 14. Résoudre sachant que la température initiale de l'eau est $T_a = 280 \text{ K}$. Déterminer la valeur de la température de l'eau en sortie.
 15. Calculer le rendement du chauffe-eau solaire.
-

Codépôt électrochimique cuivre-zinc

Pour augmenter la qualité de surface d'une pièce en acier, on désire recouvrir cette pièce de laiton (alliage cuivre-zinc). Une méthode pour réaliser ce codépôt de deux métaux est la réduction d'ions cuivre et zinc, en solution aqueuse, directement sur la pièce métallique.

Données:

$$RT \ln(10) / F = 0,06 \text{ V} / \text{pH}$$

E° (V) pour les couples redox :

$$Cu_{aq}^{2+} / Cu_s : 0,34 \text{ V}$$

$$Cu_{aq}^+ / Cu_s : 0,52 \text{ V}$$

$$Zn_{aq}^{2+} / Zn_s : -0,76 \text{ V}$$

$$O_{2g} / H_2O : 1,23 \text{ V}$$

$$H_{aq}^+ / H_2 : 0 \text{ V}$$

pK_d relatifs à la constante globale, pour les complexes:

$$[Cu(CN)_3]^{2-} : 28,6$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} : 17,7$$

pK_a pour le couple acide-base

$$HCN / CN^- : 9,3$$

produit ionique de l'eau:

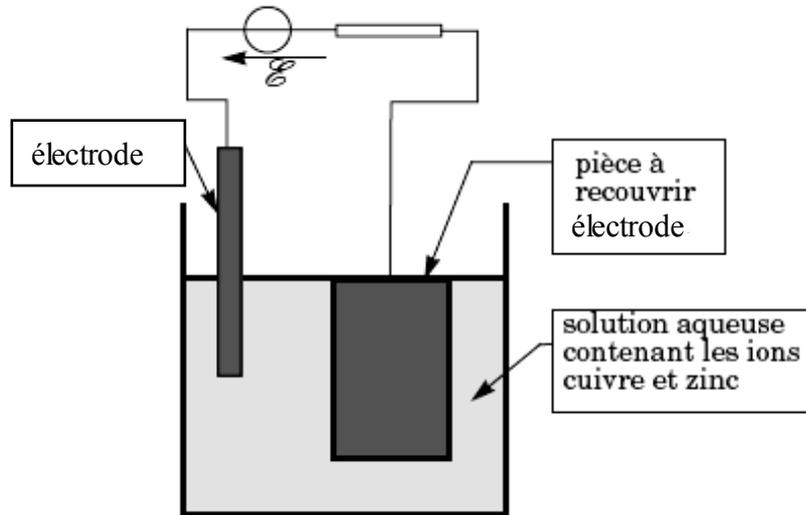
$$pK_e = 14$$

On ne tient pas compte des surtensions éventuelles.

I. Diagrammes E-pH

- Écrire les demi-réactions concernées et calculer le potentiel d'électrode imposé par les couples suivants, à $pH=0$: O_{2g} / H_2O , Cu_{aq}^{2+} / Cu_s , Zn_{aq}^{2+} / Zn_s . On prendra $[soluté]=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $P(O_{2g})=1 \text{ bar}$.
- Placer dans les cartouches du diagramme $E-pH$ de la feuille annexe les espèces suivantes: Cu_{aq}^{2+} , Cu_2O_s , $Cu(OH)_{2s}$, Cu_s , Zn_{aq}^{2+} , $Zn(OH)_{2s}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}_{aq}$, Zn_s , O_{2g} , H_2O_{liq} et H_{2g} . Les encadrements des cartouches sont relatifs aux frontières tracées.
- Écrire la demi équation concernant la frontière $[CD]$. En déduire la pente du segment $[CD]$.
- Une solution aqueuse contient les espèces *zinc(+II)* et *cuivre(+II)* .
 - Sous quelle forme se trouvent ces espèces à $pH=1$? Et à $pH=14$?
 - Écrire les réactions qui ont lieu lors du passage de $pH=1$ à $pH=14$.
 - Peut-on envisager d'utiliser cette solution basique à $pH=14$ pour réaliser, par électrolyse, le dépôt de laiton sur une pièce en acier? Pourquoi?

II. Électrolyse



On réalise le montage de la figure ci-dessus. La solution est à $pH = 1$.

5. Quelles sont les réactions souhaitées au niveau de la pièce métallique. En déduire le sens du courant et donc le signe de la f.e.m. du générateur pour que la pièce se recouvre de métal ? Justifier avec précision.
6. Écrire les trois échanges électroniques qui peuvent avoir lieu sur la cathode.
7. Écrire l'échange électronique qui peut avoir lieu sur l'anode (on admettra que les anions de la solution n'interviennent pas).
8. On augmente progressivement $|\mathcal{E}|$ à partir de la valeur nulle à $pH = 1$.
 - Envisager les différentes possibilités de réaction électrochimique.
 - Déterminer, à partir du diagramme, la plus petite valeur de $|\mathcal{E}|$ pour laquelle il y a une réaction électrochimique.
 - Que se passe-t-il sur la cathode ?
9. Quelle doit être la plus petite valeur de $|\mathcal{E}|$ pour que l'on puisse avoir un dépôt de laiton (cuivre+zinc) sur la pièce ? Quelle est la « réaction parasite » qui a lieu ? Les conditions de dépôt sont-elles satisfaisantes ? Pourquoi ?

III. Utilisation d'une solution cyanurée

10. La réaction $Cu_2O_s + H_2O = 2Cu_{aq}^+ + 2HO^-$ a pour constante d'équilibre $K_s = 10^{-30}$.
 - Quelle est la nature du couple Cu_2O_s / Cu_{aq}^+ ? On identifiera chaque membre du couple.
 - Quelle est la solubilité s de Cu_2O dans une solution aqueuse à $pH = 14$?
11. On utilise à présent une solution basique ($pH = 14$) de cyanure de sodium $NaCN$. Le

cyanure de sodium se dissocie entièrement en ions cyanure CN^- et sodium Na^+ . La concentration d'ions cyanure est $[CN^-]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

- Dans quel domaine de pH , l'ion CN^- est-il majoritaire par rapport à HCN ? Est-ce vérifié à $pH=14$?
- Écrire, pour une mole de Cu_2O_s , la réaction de dissolution de Cu_2O_s dans la solution d'ions cyanure.
- Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K'_s de la nouvelle réaction de dissolution et commenter.
- Quel est le facteur limitant la solubilité de Cu_2O_s ?

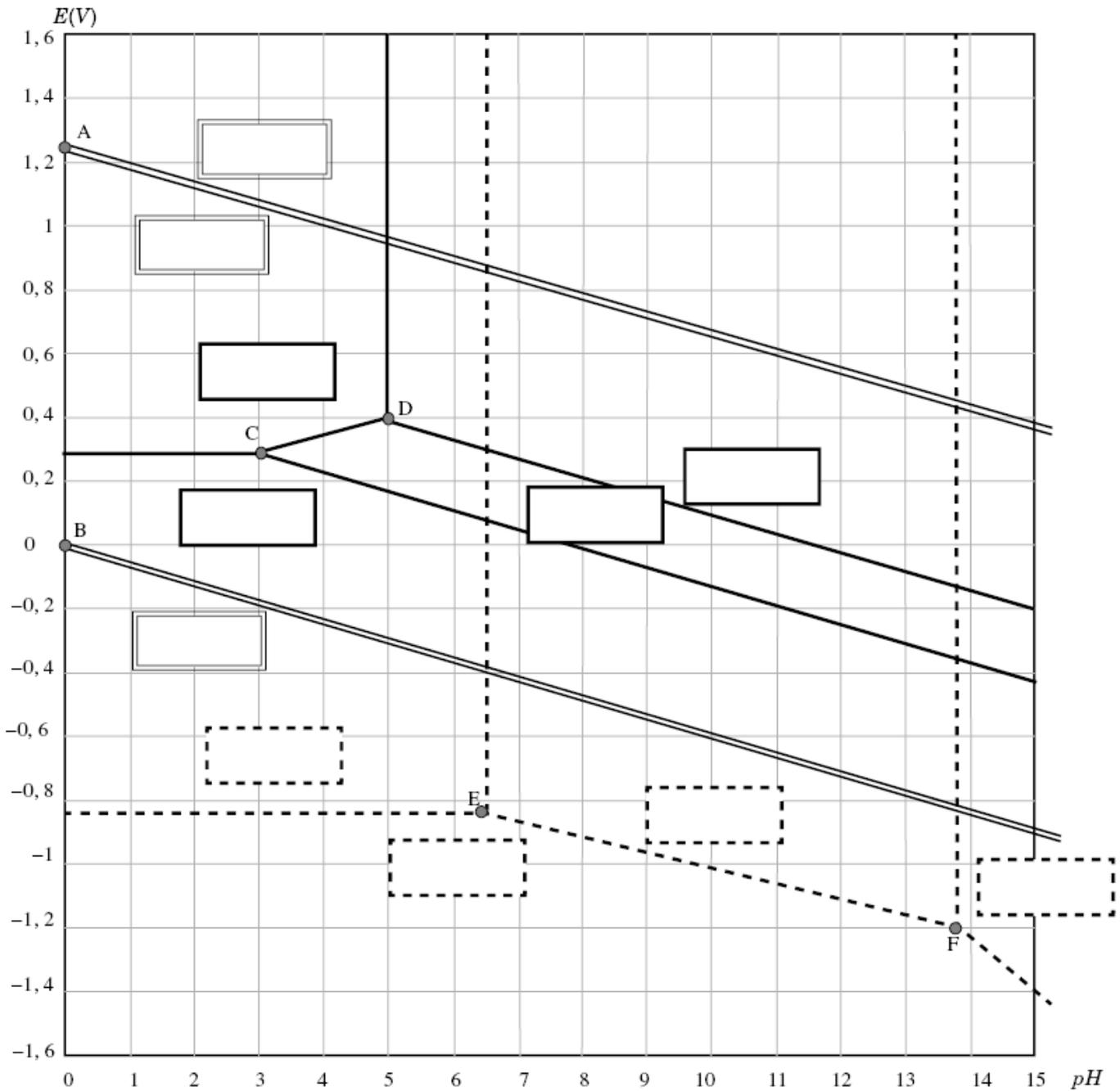
12. On s'intéresse au couple $[Cu(CN)_3]_{aq}^{2-} / Cu_s$.

- Écrire la demi-équation rédox entre ces deux espèces, en solution cyanurée.
- Dédurre des données le potentiel standard E° de ce couple. Application numérique.

13. Calculer le potentiel d'une solution contenant Cu_s , $[Cu(CN)_3]_{aq}^{2-}$ à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et CN^- à 1 mol L^{-1} . Tracer, sur le diagramme $E-pH$ de l'annexe, la courbe correspondant à la frontière entre Cu_s et $[Cu(CN)_3]_{aq}^{2-}$, pour $pH > 10$.

14. Montrer que, si l'on utilise une solution contenant $[Cu(CN)_3]_{aq}^{2-}$ et $[Zn(OH)_4]_{aq}^{2-}$ à $pH=14$, on peut réaliser un dépôt de laiton. Quel est le produit « parasite » produit en même temps? Dans la pratique, cette espèce est éliminée de la pièce en dernière étape.

Diagramme E-pH



	A	B	C	D	E	F
pH	0	0	3	5	6,5	13,8
$E(V)$	1,23	0	0,28	0,40	-0,82	-1,20

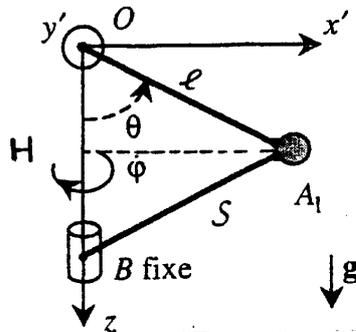
[soluté] = $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Réponses

servomécanisme à bifurcation

Le mécanisme décrit (régulateur à boules de J. Watt) était utilisé sur les machines à vapeur : il était important que la vitesse de la machine soit la plus constante. Ce dispositif est basé sur la rétroaction. Plus l'axe tournait vite, plus les boules s'écartaient ce qui avait pour effet de remonter la base (l'admission de vapeur était alors diminuée). Et inversement à la suite d'un ralentissement.

1)



Le point A_1 décrit un cercle de centre H et de rayon $HA_1 = l \sin \theta$

donc

$$\vec{v} = R \dot{\varphi} \vec{T}$$

$$\vec{v} = l \sin \theta \dot{\varphi} \vec{e}_{y'}$$

et

$$\vec{a} = R \ddot{\varphi} \vec{T} + R \dot{\varphi}^2 \vec{N}$$

$$\vec{a} = l \sin \theta \ddot{\varphi} \vec{e}_{y'} + l \sin \theta \dot{\varphi}^2 (-\vec{e}_{x'})$$

remarque :

→ Pour calculer la vitesse, on peut, par exemple, en remarquant que O et A_1 sont deux points de la tige (fixe dans \mathcal{R}')

$$\begin{aligned} \vec{v}_{A_1/\mathcal{R}} &= \underbrace{\vec{v}_{O/\mathcal{R}}}_{\text{nul}} + \vec{OA}_1 \wedge \vec{\omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \\ &= \vec{\omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{OA}_1 \quad (\text{cf mvt circulaire}) \end{aligned}$$

$$= \begin{vmatrix} 0 & \wedge & l \sin \theta \\ 0 & & 0 \\ \dot{\varphi} & & l \cos \theta \end{vmatrix} \begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix}$$

$$= l \sin \theta \dot{\varphi} \vec{e}_y$$

→ Pour calculer l'accélération, on peut

- dériver la formule générale donnant la vitesse d'un solide (en tenant compte de $\|\vec{OA}_1\| = \text{cste}$)

$$\vec{a}_{A_1/R} = \vec{a}_{O/R} + \frac{d\vec{\omega}}{dt} \wedge \vec{OA}_1 + \vec{\omega} \wedge \underbrace{\left(\frac{d\vec{OA}_1}{dt} \right)}_{(\vec{\omega} \wedge \vec{OA}_1)}$$

$$= \vec{0} + \begin{vmatrix} 0 & \wedge & l \sin \theta \\ 0 & & 0 \\ \ddot{\varphi} & & l \cos \theta \end{vmatrix} \begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix} + \begin{vmatrix} 0 & & 0 \\ 0 & & \dot{\varphi} \\ \dot{\varphi} & & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix}$$

- on peut dériver directement la vitesse

$$\vec{v} = l \sin \theta \dot{\varphi} \vec{e}_y$$

$$\vec{a} = l \sin \theta \left(\ddot{\varphi} \vec{e}_y + \dot{\varphi} \left(\frac{d\vec{e}_y}{dt} \right) \right)$$

$$\downarrow$$

$$\vec{\omega}_{R/R} \wedge \vec{e}_y$$

$$\begin{vmatrix} 0 & & 0 \\ 0 & & 1 \\ \dot{\varphi} & & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix}$$

$$= l \sin \theta \left(\ddot{\varphi} \vec{e}_y + \dot{\varphi} \times (-\dot{\varphi} \vec{e}_x) \right)$$

3)

$$\vec{P} = m \vec{v}_{A_1}$$

$$\vec{P}_{/R} = m l \sin \theta \dot{\varphi} \vec{e}_y$$

$$\vec{L}_O = \vec{OA}_1 \wedge \vec{P}$$

$$\begin{vmatrix} l \sin \theta & & 0 \\ 0 & & m l \sin \theta \dot{\varphi} \\ \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \end{vmatrix} \begin{matrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \\ \vec{e}_z \end{matrix}$$

$$\vec{L}_{O/R} = ml^2 \dot{\varphi} (-\sin\theta \cos\theta \vec{e}_{x'} + \sin^2\theta \vec{e}_{z'})$$

3) • théorème de la résultante cinétique dans \mathcal{R} (galiléen) :

$$\begin{aligned} \vec{R} + m\vec{g} &= \left(\frac{d\vec{P}}{dt}\right)_{/R} = m\vec{a}_{A/R} \\ \vec{R} &= m(\vec{a} - \vec{g}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{x'} &= -ml \sin\theta \ddot{\varphi} \\ R_{y'} &= ml \sin\theta \ddot{\varphi} \\ R_{z'} &= -mg \end{aligned}$$

• théorème du moment cinétique en O dans \mathcal{R} :

$$\vec{\Gamma}_O + \vec{OA}_1 \wedge m\vec{g} = \left(\frac{d\vec{L}_O}{dt}\right)_{/R}$$

→ on remarque que (de même que \vec{P}) \vec{L}_O est écrit dans la base mobile et qu'il faut donc prendre soin de dérivée les vecteurs unitaires

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\vec{L}_O}{dt}\right)_{/R} &= ml^2 \ddot{\varphi} (-\sin\theta \cos\theta \vec{e}_{x'} + \sin^2\theta \vec{e}_{z'}) \\ &\quad + ml^2 \dot{\varphi} (-\sin\theta \cos\theta \underbrace{\vec{\omega} \wedge \vec{e}_{x'}}_{\dot{\varphi} \vec{e}_{y'}}) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{calcul de } \vec{OA}_1 \wedge m\vec{g} = -mgl \sin\theta \vec{e}_{y'}$$

$$(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_{z'}) \begin{vmatrix} l \sin\theta & 0 \\ 0 & 0 \\ l \cos\theta & mg \end{vmatrix}$$

(résultat classique : force x distance et signe)

finalement :

$$\vec{\Gamma}_O = \left(\frac{d\vec{L}_O}{dt}\right)_{/R} - \vec{OA}_1 \wedge m\vec{g}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{Ox'} &= -ml^2 \ddot{\varphi} \sin\theta \cos\theta \\ \Gamma_{Oy'} &= -ml^2 \dot{\varphi}^2 \sin\theta \cos\theta + mgl \sin\theta \\ \Gamma_{Oz'} &= ml^2 \ddot{\varphi} \sin^2\theta \end{aligned}$$

- Le solide exerce sur l'axe les actions opposées :

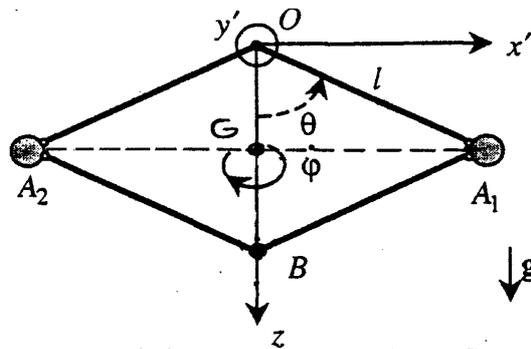
$$\begin{array}{l} \text{de résultante: } -\vec{R} \\ \text{de moment: } -\vec{\Gamma}_O \end{array}$$

Le solide tournant n'est pas équilibré

(ni équilibrage statique car G n'est pas sur l'axe de rotation ni équilibrage dynamique car l'axe de rotation n'est pas un "axe principal".)

Il existe des composantes tournantes des actions sur les paliers ($R_{x'}$, $R_{y'}$, $\Gamma_{Ox'}$, $\Gamma_{Oy'}$). Il y aura roue rapide des paliers, risque de vibrations mécaniques ... etc.

4)



on recommence toute l'étude pour le solide équilibré

$$\vec{P} = m\vec{v}_{A_1} + m\vec{v}_{A_2} \quad (\text{ou } 2m\vec{v}_G)$$

$$\vec{P} = \vec{0}$$

$$\begin{aligned} \vec{L}_O &= \vec{OA}_1 \wedge m\vec{v}_{A_1} + \vec{OA}_2 \wedge m\vec{v}_{A_2} \\ &= \vec{A_2A_1} \wedge m\vec{v}_{A_1} \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} 2l \sin \theta & 0 \\ 0 & ml \sin \theta \dot{\varphi} \\ 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$\vec{L}_O = 2ml^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} \vec{e}_z$$

$$= J_{Oz} \vec{\omega}/R$$

$$\text{avec } J_{Oz} = \sum mr^2 \\ = m(l \sin \theta)^2 + m(l \sin \theta)^2$$

on retrouve cette formule simple particulière car la rotation s'effectue autour d'un "axe principal".

théorème de la résultante cinétique dans \mathcal{R} :

$$\vec{R} + 2m\vec{g} = \left(\frac{d\vec{P}}{dt} \right)_{/R} \rightarrow \text{nul}$$

$$\begin{aligned} R_{x'} &= 0 \\ R_{y'} &= 0 \\ R_z &= -2mg \end{aligned}$$

théorème du moment cinétique en O dans \mathcal{R} :

$$\vec{\Gamma}_O + \vec{OA}_1 \wedge m\vec{g} + \vec{OA}_2 \wedge m\vec{g} = \left(\frac{d\vec{L}_O}{dt} \right)_{/R}$$

$$\text{ou } \vec{OG} \wedge 2m\vec{g} \\ \text{nul}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{Ox'} &= 0 \\ \Gamma_{Oy'} &= 0 \\ \Gamma_{Oz} &= 2ml^2 \sin^2 \theta \ddot{\psi} \end{aligned}$$

Le solide est équilibré : il n'y a plus de composantes tournantes.

5) → Si les liaisons sont parfaites, rien ne doit s'opposer à la rotation selon z donc :

$$\Gamma_{Oz} = 0$$

→ donc

$$\ddot{\psi} = 0$$

$$\dot{\psi} = \dot{\psi}_0$$

constante.

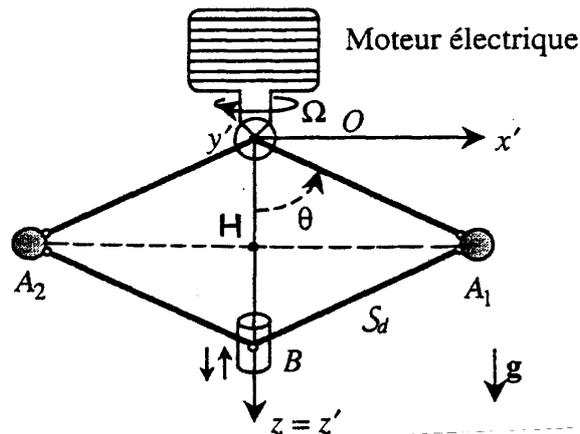
$$\begin{aligned} \rightarrow E_k &= \frac{1}{2} m v_{A_1}^2 + \frac{1}{2} m v_{A_2}^2 \\ &= 2 \times \frac{1}{2} m (l \sin \theta \dot{\varphi})^2 \\ \boxed{E_k} &= m l^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \\ &= \frac{1}{2} J_{Oz} \dot{\varphi}^2 \end{aligned}$$

Les liaisons étant parfaites, l'énergie est conservée
donc $E_k + E_p = \text{cste}$ mais ici E_p
est constant donc finalement :

$$\begin{aligned} E_k &= \text{cste} \quad \text{soit} \\ \dot{\varphi}^2 &= \text{cste} \end{aligned}$$

$$\boxed{\dot{\varphi} = \dot{\varphi}_0}$$

6)



La puissance totale des actions intérieures de contact
du système (déformable) est nulle (\neq référentiel)
puisque toutes les liaisons sont parfaites.

7) Dans \mathcal{R}_0 : $\boxed{P_{\text{moteur}} = M_m \Omega}$

On peut alors écrire dans \mathcal{R}_0

$$\Delta E_{\text{mécanique}} = \underbrace{W_{\text{liaisons extérieures}}}_{(E_k + E_{\text{pesanteur}})} + \underbrace{W_{\text{liaisons intérieures}}}_{(nul)} + W_{\text{moteur}}$$

$$\Delta E_{\text{mécannique}} = W_{\text{moteur}}$$

En présence d'actions motrices, il n'y a pas conservation de l'énergie mécanique.

L'énergie apportée par le moteur est utilisée pour faire varier l'énergie de rotation autour de Oz

$$E_K(\theta) = ml^2 \sin^2 \theta \Omega^2 \\ = \frac{1}{2} J_{Oz}(\theta) \Omega^2$$

8) Dans R' : $P_{\text{moteur}} = M_m \underbrace{\Omega_{S1/R'}}_{\text{nul}}$

$$P_{\text{moteur}} = 0$$

Dans ce référentiel

$$\Delta E_{\text{mécannique}} = 0$$

$$E_{\text{mécannique}} = \text{cste}$$

mais, ce référentiel en rotation n'étant pas galiléen, il faut faire intervenir les forces d'inertie d'entraînement et de Coriolis.

9) on travaille dans J_0' non galiléen
(dans la première partie, on travaillait dans J_0 galiléen)

Dans R' , la vitesse de A_1 est en lien avec $\theta = \theta(t)$.

$$\text{avec } \vec{\omega}_{OA_1/R'} = \vec{\omega}_{\text{relatif}} \\ = \dot{\theta} \vec{e}_y'$$

$$\vec{v}_{A_1/R'} = \vec{\omega}_r \wedge \vec{OA}_1 \quad (\text{mult. vectorielle})$$

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_x' & \vec{e}_y' & \vec{e}_z' \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 0 & l \sin \theta \\ \dot{\theta} & 0 \\ 0 & l \cos \theta \end{vmatrix}$$

$$\vec{v}_{A_1/R'} = l \dot{\theta} (\cos \theta \vec{e}_x' - \sin \theta \vec{e}_z')$$

$$10) \quad E_{K'/R'} = \frac{1}{2} m v_{A1/R'}^2 + \frac{1}{2} m v_{A2/R'}^2$$

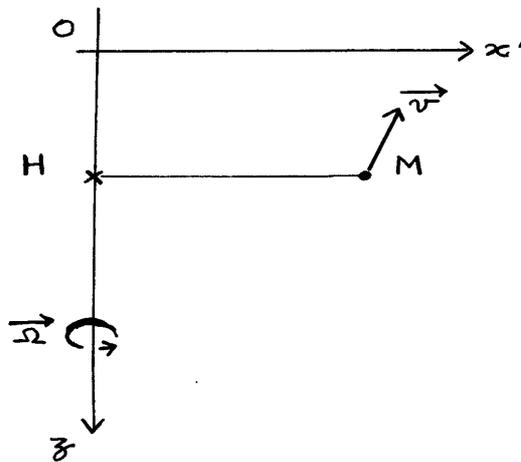
$$= 2 \times \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2$$

$$E_{K'/R'} = m l^2 \dot{\theta}^2$$

$$11) \quad E_{P,g} = 2 \times -m g l \cos \theta$$

$$E_{P,g} = -2 m g l \cos \theta$$

12)



→

$$\vec{F}_{i, \text{Coriolis}} = -2 m \vec{\Omega} \wedge \vec{v}$$

$$\begin{aligned} \delta W_{i, \text{Coriolis}} &= \vec{F}_{i, \text{Coriolis}} \cdot d\vec{t}_{/R'} \\ &= -2 m (\vec{\Omega} \wedge \vec{v}) \cdot \vec{v} dt \end{aligned}$$

$$\delta W_{i, \text{Coriolis}} = 0$$

les forces de Coriolis ne travaillent pas et n'entrent pas en compte dans le bilan d'énergie.

→

$$\vec{F}_{i, \text{entraînement}} = -m \vec{a}_{\text{entraînement}}$$

Le mouvement du point coïncidant avec M soit $M \in R'$ est circulaire avec

$$\vec{a}_e = \underbrace{-\Omega^2 \overline{HM}}_{\text{accélération normale centripète}} + \underbrace{\frac{d\Omega}{dt} \wedge \overline{HM}}_{\text{accélération tangentielle}}$$

Ici $\frac{d\vec{\Omega}}{dt} = \vec{0}$

$$\vec{F}_{i,e} = m \Omega^2 \vec{HM}$$

donc

force normale centrifuge

$$\delta W_{i,e} = \vec{F}_{i,e} \cdot d\vec{l}$$

$$\begin{array}{c|c} m\Omega^2 x' & dx' \\ \hline 0 & 0 \\ \hline 0 & dz' \end{array}$$

$(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_{z'})$

$$\delta W_{i,e} = m \Omega^2 x' dx'$$

Le travail ne dépend que d'une seule variable x'
donc il existe une primitive $-E_P$

$$dE_P = -\delta W_{i,e}$$

$$= -m \Omega^2 x' dx'$$

$$E_P = -m \Omega^2 \frac{x'^2}{2} + \text{cste}$$

$$E_P = -m \Omega^2 \frac{\vec{HM}^2}{2} + K$$

13) Ici $\|\vec{HM}\| = l \sin \theta$ et avec 2 masses

$$E_{P,c} = 2 \times -m \Omega^2 \frac{l^2 \sin^2 \theta}{2} + \text{cste}$$

$$E'_{P,c} = -m \Omega^2 l^2 \sin^2 \theta$$

$$(\alpha = 1)$$

14) Finalement dans \mathcal{R}' :

$$E'_P = E_{P,g} + E'_{P,c}$$

$$= -2mgl \cos \theta - m \Omega^2 l^2 \sin^2 \theta$$

$$= 2mgl \left(-\cos \theta - \frac{\Omega^2 l}{2g} \sin^2 \theta \right)$$

on pose

$$E_0 = 2 mgl$$

$$\frac{u^2}{2} = \frac{\Omega^2}{2\omega_0^2}$$

$$u = \frac{\Omega}{\omega_0}$$

$$E'_p = -E_0 \left(\cos \theta + \frac{u^2}{2} \sin^2 \theta \right)$$

15)

A.N.

$$E_0 = 2,94 \text{ J}$$

$$\omega_0 = 5,72 \text{ rad.s}^{-1}$$

15) A l'équilibre, relatif au référentiel tournant,

$$\left(\frac{dE'_p}{d\theta} \right)_{\text{équilibre}} = 0$$

$$= E_0 (\sin \theta - u^2 \sin \theta \cos \theta)$$

$$\left(\frac{dE'_p}{d\theta} \right) = E_0 \sin \theta (1 - u^2 \cos \theta)$$

$$\text{nul si } \sin \theta = 0 \text{ soit } \theta = 0$$

$$\text{ou si } \cos \theta = \frac{1}{u^2}$$

finalement

si $u < 1$ 1 seule position d'équilibre
 $\theta_1 = 0$

si $u > 1$ 2 positions d'équilibre
 $\theta_1 = 0$
 $\theta_2 = \arccos \left(\frac{1}{u^2} \right)$

si $u = 1$ racine double
 $\theta_1 = \theta_2 = 0$

17) On étudie à l'équilibre :

$$\left(\frac{d^2 E'_p}{d\theta^2} \right) = E_0 \cos \theta (1 - u^2 \cos \theta) + E_0 \sin \theta u^2 \sin \theta$$

$$\left(\frac{d^2 E'_P}{d\theta^2} \right) = E_0 (\cos \theta + u^2 (1 - 2 \cos^2 \theta))$$

En $\theta_1 = 0$

$$\left(\frac{d^2 E'_P}{d\theta^2} \right)_{\theta_1} = E_0 (1 - u^2)$$

> 0 si $u < 1$ STABLE

< 0 si $u > 1$ INSTABLE

$= 0$ si $u = 1$?

En $\theta_2 = \arccos\left(\frac{1}{u^2}\right)$ défini si $u \geq 1$

$$\left(\frac{d^2 E'_P}{d\theta^2} \right)_{\theta_2} = E_0 \left(u^2 - \frac{1}{u^2} \right)$$

> 0 si $u > 1$ STABLE

$= 0$ si $u = 1$?

En résumé

$u < 1$	$\theta_1 = 0$	équilibre <u>stable</u>
$u > 1$	$\theta_1 = 0$	équilibre instable
	$\theta_2 = \arccos\left(\frac{1}{u^2}\right)$	équilibre <u>stable</u>
$u = 1$	$\theta_1 = \theta_2 = 0$	à étudier

- 18) Pour $u = 1$, il faut revenir à l'étude de E_P au voisinage de $\theta = 0$. La dérivée première est nulle. La dérivée seconde aussi. Idem la troisième.

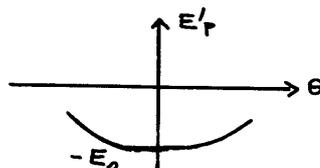
On donne pour θ proche de 0

$$E'_P = -E_0 + 3E_0 \frac{\theta^4}{4!}$$

qui montre que au voisinage de 0

$$(\theta - 0) > 0 \quad E'_P > -E_0$$

$$(\theta - 0) < 0 \quad E'_P > -E_0 \quad (\text{en fait } \theta \text{ défini } > 0)$$



E'_P est minimum à la position d'équilibre
donc l'équilibre est stable

19) A.N.

$$\theta_e = \frac{\pi}{4}$$

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{\cos \theta_e}} = 2^{1/4}$$

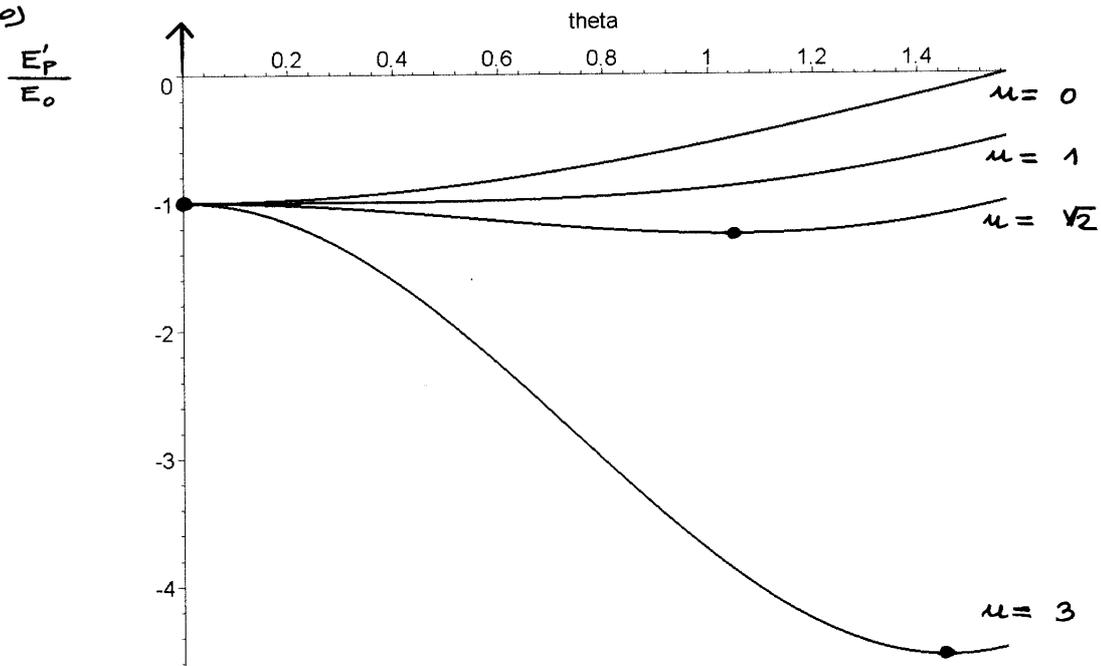
$$\Omega = \omega_0 \mu = 6,80 \text{ rad s}^{-1}$$

$$N = \frac{\Omega}{2\pi} = 1,08 \text{ tours s}^{-1}$$

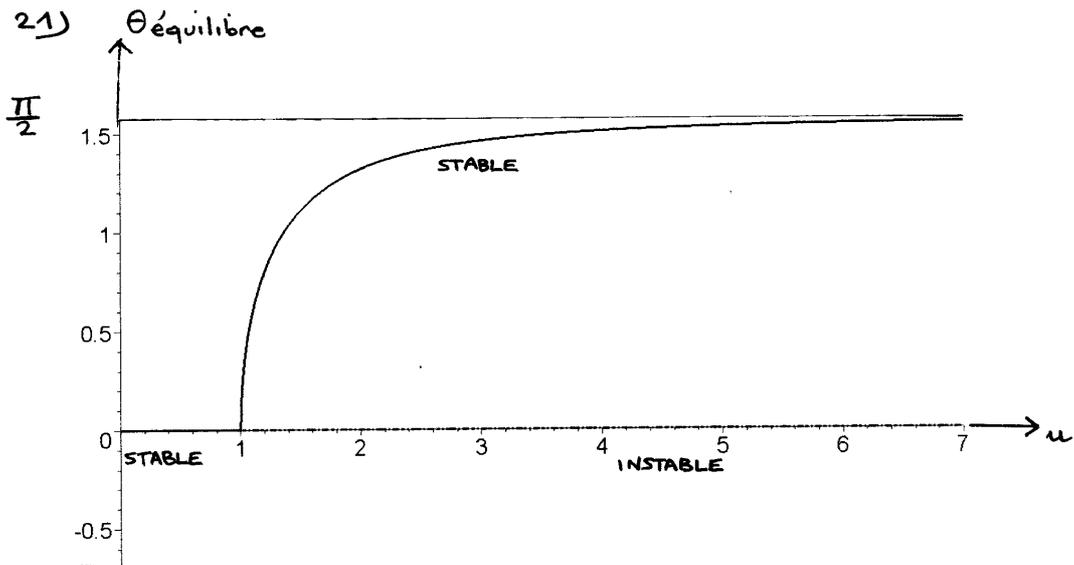
Soit

$$64,9 \text{ tours min}^{-1}$$

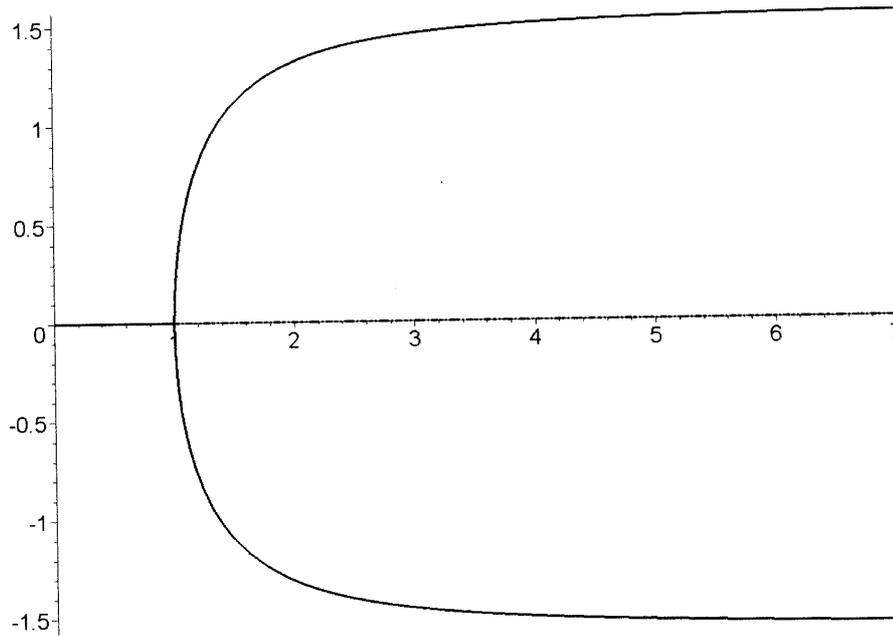
20)



On visualise bien la position d'équilibre stable en $\theta = 0$
 pour $\mu = 0$ et $\mu = 1$
 et les positions en $\theta \neq 0$ pour $\mu = \sqrt{2}$ et $\mu = 3$



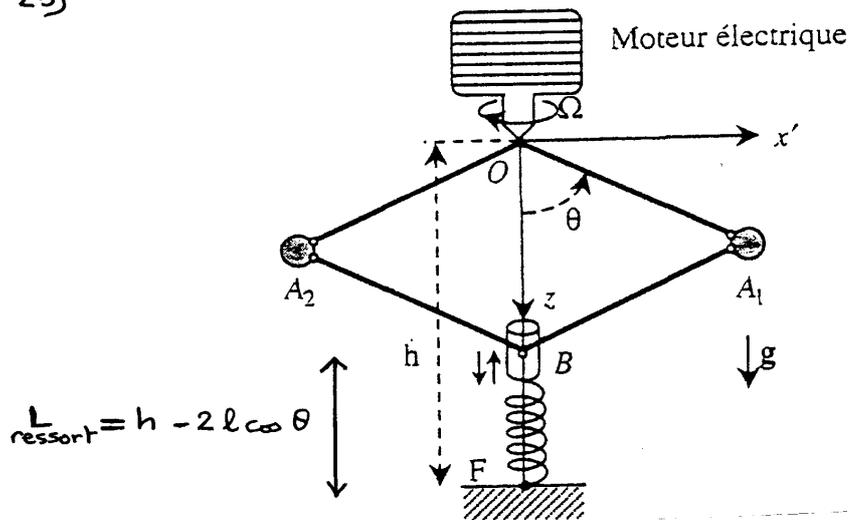
22)



→ ←

1 position d'équilibre stable 2 positions d'équilibre stable
 (2 attracteurs
 A l'équilibre, le système sera sur l'une ou sur l'autre)

23)



→ On a ici, à une constante près :

$$E_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} k (L_{\text{ressort}} - l_0)^2$$

$$= \frac{1}{2} k (l_0 + 2l - 2l \cos \theta - l_0)^2$$

$$E_{\text{élastique}} = 2 k l^2 (1 - \cos \theta)^2$$

$$= 2 m \omega_p^2 l^2 (1 - \cos \theta)^2$$

$$= m \omega_0^2 l^2 \eta^2 (1 - \cos \theta)^2$$

$$E_{\text{élastique}} = E_0 \frac{\eta^2}{2} (1 - \cos \theta)^2$$

→ Pour l'énergie potentielle totale, on ajoute E'_p précédent

$$E'_p = E_0 \frac{\eta^2}{2} (1 - \cos \theta)^2 + E_0 (-\cos \theta - \frac{\mu^2}{2} \sin^2 \theta)$$

après calculs :

$$E'_p = E_0 \eta^2 + E_0 (1 + \eta^2) \left(-\cos \theta - \frac{1}{2} \frac{\mu^2 + \eta^2}{1 + \eta^2} \sin^2 \theta \right)$$

Constante
(indépendante : $E_0 \eta^2$
de μ, θ)

$$E'_0 = E_0 (1 + \eta^2)$$

$$\mu'^2 = \frac{\mu^2 + \eta^2}{1 + \eta^2}$$

$$E'_p = \text{Constante} + E'_o \left(-\cos \theta - \frac{u'^2}{2} \sin^2 \theta \right)$$

24) Les positions d'équilibre dépendent désormais de la condition

$$u'^2 \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 1$$

Par exemple :

La position d'équilibre stable est $\theta = 0$ si $u' < 1$

ou $u'^2 < 1$ si

$$\frac{u^2 + \eta^2}{1 + \eta^2} < 1 \quad \text{soit}$$

$$u^2 < 1$$

Donc on retrouve la même chose.

Finalement

$$\begin{array}{ll} u < 1 & \text{équilibre stable } \theta = 0 \\ u > 1 & \text{équilibre stable } \theta = \arccos\left(\frac{1}{u^2}\right) \end{array}$$

25) A.N.

$$\theta_e = \frac{\pi}{4} \quad \text{et} \quad \eta = \sqrt{2}$$

$$u' = 2^{1/4}$$

$$u = (3\sqrt{2} - 2)^{1/2}$$

$$N = 81,8 \text{ tours } \text{mm}^{-1}$$

Chauffe - eau solaire

- 1) Loi de Wien : la densité spectrale de flux surfacique pour le rayonnement thermique d'équilibre présente un maximum pour une longueur d'onde λ_{\max} inversement proportionnelle à T

$$\lambda_{\max} T = \text{cste}$$

A.N. $0,5 \mu\text{m} \quad 5780 \text{K}$
 $= 2890 \mu\text{m.K}$

$$\lambda_{\max} T = 2890 \mu\text{m.K}$$

- 2) Pour la terre

$$\frac{\lambda_{\max}}{\mu\text{m}} = \frac{2890}{T}$$

avec

$$T \simeq 293 \text{K}$$

$$\lambda_{\max} \simeq 10 \mu\text{m}$$

(infrarouge)

- 3) Loi de Stefan-Boltzmann : le flux surfacique total du rayonnement thermique d'équilibre est proportionnel à T^4

$$\Phi_{\text{W/m}^2} = \sigma T^4$$

- 4)



A l'équilibre radiatif (voir figure)

$$\begin{aligned} \Phi_s &= \Phi_r \\ &= \sigma T_0^4 \end{aligned}$$

donc

$$T_0 = \sqrt[4]{\frac{\Phi_s}{\sigma}}$$

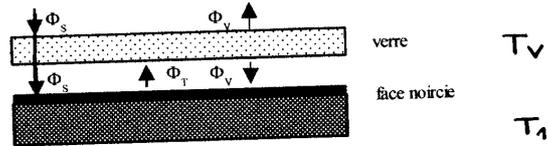
A.N. $= \left(\frac{800}{5,67 \cdot 10^{-8}} \right)^{1/4}$

$T_0 = 345 \text{ K}$

$\lambda_{max} = 8,4 \mu\text{m}$

(infra rouge)

5)



bilan pour le verre $\phi_T = 2\phi_V$

bilan pour la plaque $\phi_S + \phi_V = \phi_T$

bilan verre + plaque (somme) $\phi_S = \phi_V$

avec $\phi_S = \sigma T_0^4$
 $\phi_V = \sigma T_V^4$
 $\phi_T = \sigma T_1^4$

finalement puisque $\phi_V = \phi_S$

$T_V = T_0$

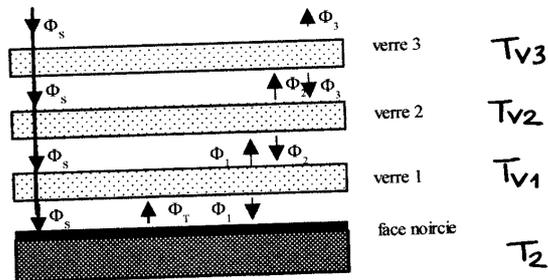
$= 345 \text{ K}$

$\phi_T = 2\phi_S$

$T_1 = (2)^{1/4} T_0$

$= 410 \text{ K}$

6)



bilan pour le verre 3 $\phi_2 = 2\phi_3$
 bilan pour le verre 2 $\phi_1 + \phi_3 = 2\phi_2$
 bilan pour le verre 1 $\phi_T + \phi_2 = 2\phi_1$
 bilan pour la plaque $\phi_5 + \phi_1 = \phi_T$

bilan 3verres + plaque (somme)

$\phi_5 = \phi_3$

finallement puisque

$\phi_3 = \phi_5$

$T_{V3} = T_0 = 345\text{ K}$

$\phi_2 = 2\phi_5$

$T_{V2} = (2)^{1/4} T_0 = 410\text{ K}$

$\phi_1 = 3\phi_5$

$T_{V1} = (3)^{1/4} T_0 = 454\text{ K}$

$\phi_T = 4\phi_5$

$T_2 = (2)^{1/2} T_0 = \underline{487\text{ K}}$

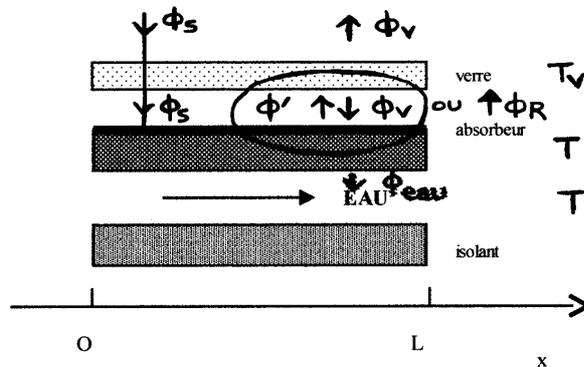
Le flux surfacique vers le haut vaut :

$\phi_3 = \phi_2 - \phi_3 = \phi_1 - \phi_2 = \phi_T - \phi_1 =$

ϕ_5

(prévisible : en régime stationnaire, avec ϕ_5 qui "descend", il faut évacuer ϕ_5 vers le haut)

7)



$\phi_v = \sigma T_v^4$
 $\phi' = \sigma T'^4$

$$\phi_{\text{eau}} = \phi_{\text{cc absorbeur} \rightarrow \text{eau}}$$

$$\phi_{\text{eau}} = h (T' - T)$$

8)

$$\eta = \frac{\phi_{\text{eau}}}{\phi_{\text{soleil}}}$$

9)

bilan pour le verre $\phi' = 2\phi_v$

bilan pour l'absorbeur $\phi_s + \phi_v = \phi' + \phi_{\text{eau}}$

bilan verre + absorbeur $\phi_s = \phi_v + \phi_{\text{eau}}$

finalement

$$\phi_v = \phi_s - \phi_{\text{eau}}$$

$$= \phi_s (1 - \eta)$$

$$T_v = T_0 (1 - \eta)^{1/4} = 281 \text{ K}$$

$$\phi' = 2\phi_s (1 - \eta)$$

$$T' = T_0 2^{1/4} (1 - \eta)^{1/4} = 334 \text{ K}$$

$$T = T' - \frac{\phi_{\text{eau}}}{h}$$

$$T = T' - \frac{\eta}{h} \phi_s = 333 \text{ K}$$

10)

$$\phi_R(x) = \phi'_{\text{absorbeur} \rightarrow \text{verre}} - \phi_v(x)$$

$$\phi_R(x) = \sigma (T'_{(x)}{}^4 - T_v^4)$$

$$\phi_R(x) \simeq h_R (T'_{(x)} - T_v)$$

avec

$$h_R(x) = \sigma \frac{(T'_{(x)}{}^4 - T_v^4)}{T'_{(x)} - T_v}$$

$$h_R(x) = \sigma (T'_{(x)} + T_v) (T'_{(x)}{}^2 + T_v^2)$$

on utilise les valeurs précédentes (cf 9))

$$h_R \approx \sigma (T' + T_V) (T'^2 + T_V^2)$$

A.N. $h_R \approx 5,67 \cdot 10^{-8} (334 + 281) (334^2 + 281^2)$

$$h_R \approx 6,64 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

on remarque que $h_R \ll h$

11)

bilan pour l'absorbeur en x .
on obtient finalement:

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_R(x) + \phi_{\text{eau}}(x) \\ \phi_S &= h_R (T'_{(x)} - T_a) + h (T'_{(x)} - T(x)) \end{aligned}$$

12)

→ masse qui passe pendant dt

$$dm = D dt$$

→ pour un kg d'eau, h designant ici l'enthalpie massique

$$\begin{aligned} dh &= h(x+dx) - h(x) \\ &= c (T(x+dx) - T(x)) \\ &= c dT \end{aligned}$$

$$dh = c \frac{dT}{dx} dx$$

→ pour une tranche dx d'eau (surface $l dx$) pendant dt

$$d^2 H = S^2 Q_{\text{regue de l'absorbeur}}$$

$$dm dh = \phi_{\text{eau}} l dx dt$$

$$D dt c \frac{dT}{dx} dx = h (T'_{(x)} - T(x)) l dx dt$$

$$D c \frac{dT}{dx} = h (T'_{(x)} - T(x)) l$$

13) On reporte $T'(x)$ tiré de 12) dans 11)

$$\begin{aligned}\phi_s &= h_R (T'(x) - T_a) + h (T'(x) - T(x)) \\ &= h_R \left(\frac{Dc}{h\ell} \frac{dT}{dx} + T(x) - T_a \right) + \frac{Dc}{\ell} \frac{dT}{dx}\end{aligned}$$

$$\frac{\phi_s}{h_R} = \frac{Dc}{\ell} \frac{h+h_R}{h h_R} \frac{dT(x)}{dx} + T(x) - T_a$$

on pose

$$\begin{aligned}L_c &= \frac{Dc}{\ell} \frac{h+h_R}{h h_R} \\ &\approx \frac{Dc}{\ell} \frac{1}{h_R}\end{aligned} \quad (L_c = 1,57 \text{ m})$$

on pose

$$T_{lim} - T_a = \frac{\phi_s}{h_R} \quad (T_{lim} - T_a = 119 \text{ K})$$

$$(T_{lim} - T_a) = \frac{1}{L_c} \frac{dT(x)}{dx} + (T(x) - T_a)$$

14) Résolution :

$$(T(x) - T_a) = A e^{-\frac{x}{L_c}} + (T_{lim} - T_a)$$

C.L.

$$0 = A + (T_{lim} - T_a)$$

$$(T(x) - T_a) = (T_{lim} - T_a) (1 - e^{-x/L_c})$$

A.N. $L = 2 \text{ m}$

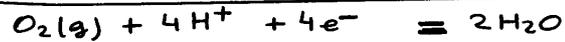
$$T_{sortie} = 93^\circ \text{C}$$

15) Rendement = $\frac{\text{Puissance reçue par l'eau}}{\text{Puissance reçue du soleil}}$

$$\eta = \frac{Dc (T_{sortie} - T_a)}{\phi_s L \ell} = 0,561$$

codépôt électrochimique cuivre - zinc

1) $O_2(g) / H_2O$



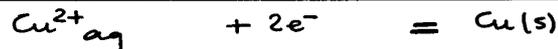
$$E = E^{\circ}_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^{\circ}} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

A.N.

$$E = E^{\circ}_{O_2/H_2O}$$

$$E = 1,23 \text{ V}$$

$Cu^{2+}_{aq} / Cu(s)$



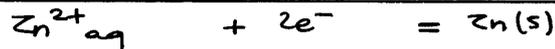
$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$$

A.N. $[Cu^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

$$E = 0,34 + 0,03 \times -2$$

$$E = 0,28 \text{ V}$$

$Zn^{2+}_{aq} / Zn(s)$



$$E = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$$

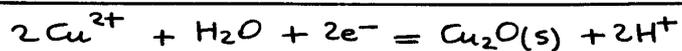
A.N.

$$E = -0,76 + 0,03 \times -2$$

$$E = -0,82 \text{ V}$$

2) Voir au dos : on utilise les 3 valeurs précédentes, la connaissance des nombres d'oxydation et des couples acide/base.

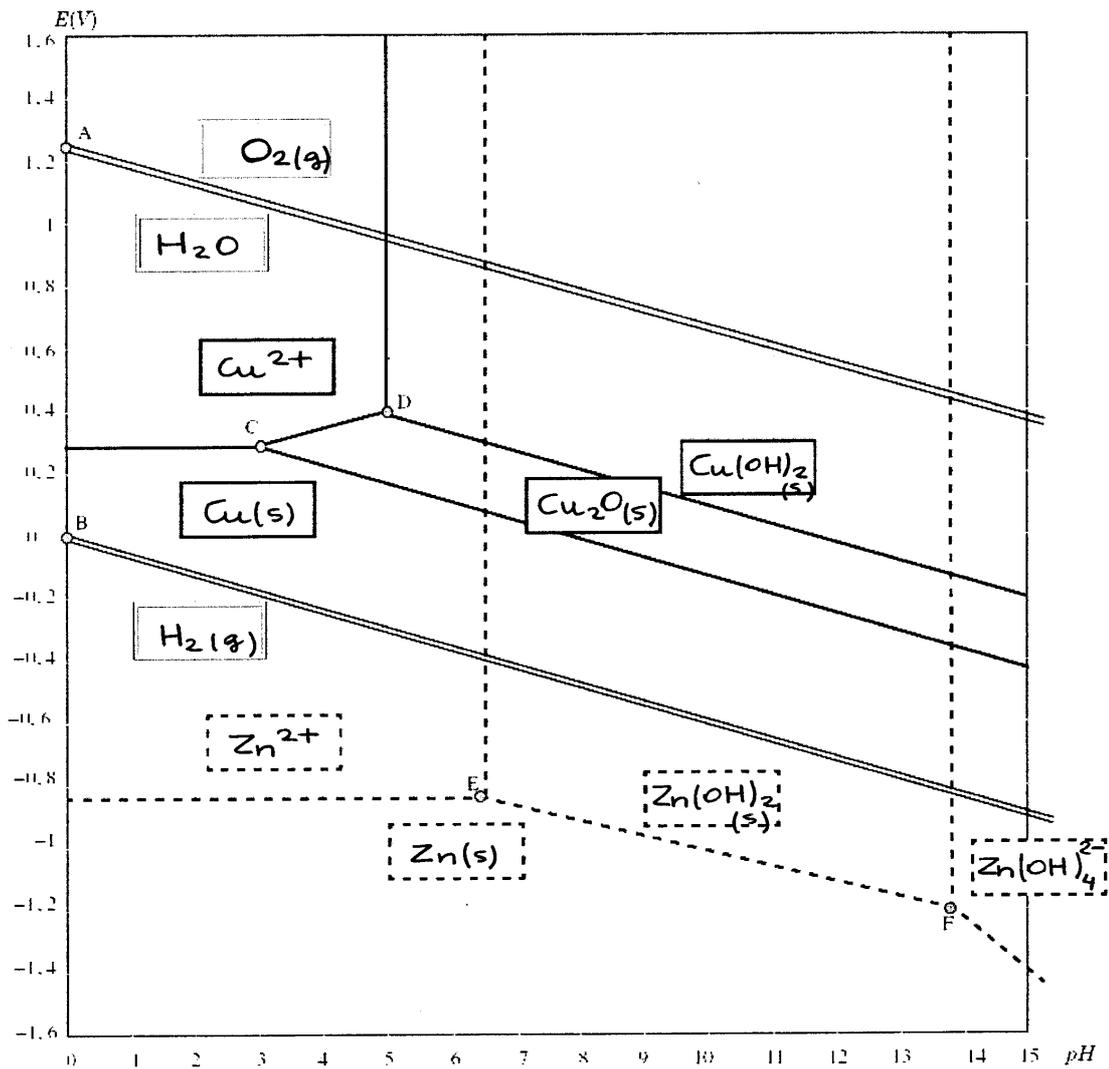
3) CD : couple $Cu^{2+} / Cu_2O(s)$



$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu_2O} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2}$$

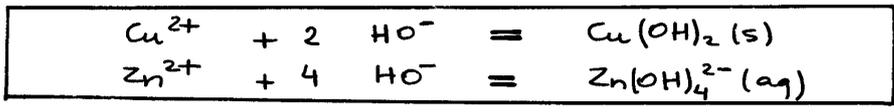
$$= E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu_2O} + \underline{0,06} \text{ pH} + 0,06 \log [Cu^{2+}]$$

$$\text{pente} : 0,06 \text{ V/pH}$$



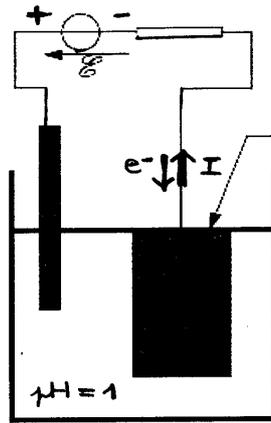
4) <u>pH = 1</u>	Cu(II) sous forme	$Cu^{2+}(aq)$
	Zn(II) sous forme	$Zn^{2+}(aq)$
<u>pH = 14</u>	Cu(II) sous forme	$Cu(OH)_2(s)$
	Zn(II) sous forme	$Zn(OH)_4^{2-}(aq)$

réactions globales :



On ne peut travailler à pH = 14 pour l'électrolyse puisque à ce pH, le Cu(II) est sous forme de précipité et donc quasiment absent de la solution.

5)

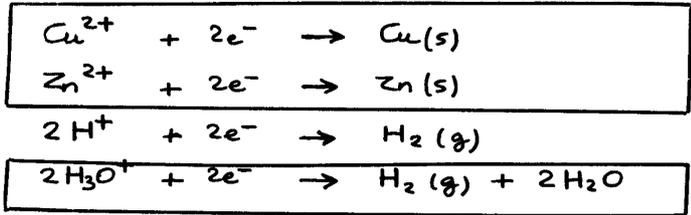


on doit réduire Cu^{2+} et Zn^{2+}
 en $\text{Cu}(s)$ et $\text{Zn}(s)$
 - donc arrivée d'électrons
 et départ de I
 - cette pièce est cathode

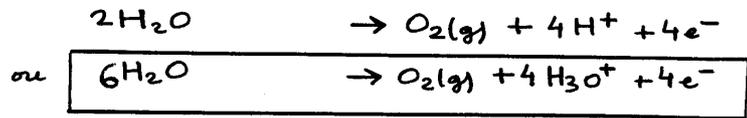
Il faut donc

$$\mathcal{E} > 0$$

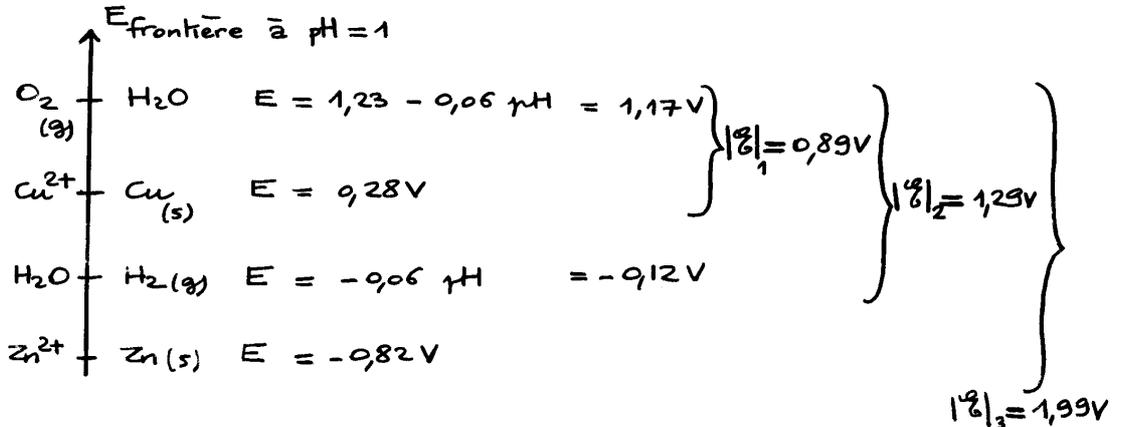
6) Réductions possibles sur la cathode :



7) Oxydation à l'anode du solvant eau :



8) Si on néglige les surtensions, il faut que le générateur en opposition avec la pile ait une f.e.m. supérieure à $|\mathcal{E}|$.
 On doit considérer les 3 piles possibles (cf 6) et 7).



La plus petite valeur possible est donc 0,89V
Il y a dépôt de cuivre sur la cathode.

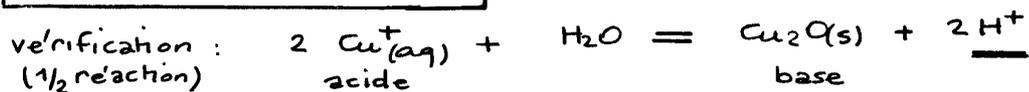
9) Pour avoir aussi du zinc, il faut monter à 1,99V

Pour avoir dépôt de laiton, il faut 1,99V
Il y a une dégagement parasite de H_2 à la cathode

Le dépôt sera plus riche en cuivre qu'en zinc
(car $\xi_1 < \xi_3$). Les conditions ne sont donc pas satisfaisantes. Dépôt de cuivre plus que de laiton

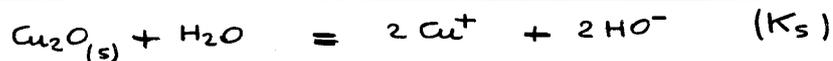
10) → Le couple Cu_2O/Cu^+ (n.o. du cuivre = I dans Cu_2O et dans Cu^+) est un couple acide base.

Cu^+_{aq} est l'acide
 $Cu_2O(s)$ est la base



→ Solubilité de $Cu_2O(s)$

Si Δ moles/L se solubilisent, on obtient 2Δ moles/L de Cu^+



$$K_s = [Cu^+]^2 [HO^-]^2$$

$$[Cu^+] = \frac{\sqrt{K_s}}{[HO^-]} \quad \text{donc}$$

$$\Delta = \frac{[Cu^+]}{2} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{K_s}}{[HO^-]}$$

$$\Delta = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{K_s}}{K_e} h$$

A.N. à $pH = 14$

$$\Delta = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{10^{-30}} \cdot 10^{-14}}{10^{-14}}$$

$$\Delta = 0,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol } L^{-1}$$

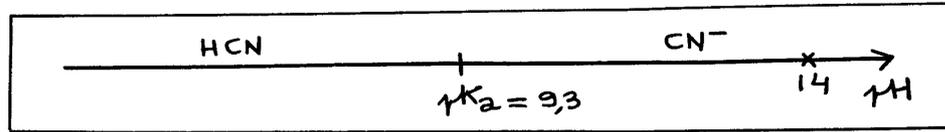
$Cu_2O(s)$ est très peu soluble à $pH = 14$

on va augmenter la solubilité de $Cu(I)$ en le complexant par du cyanure.

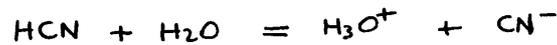
11)

→ HCN / CN⁻

L'acide est prédominant en milieu acide ($\text{pH} < \text{p}K_a$)
 La base est prédominante en milieu basique ($\text{pH} > \text{p}K_a$)



démonstration :



$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \text{h}}{[\text{HCN}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

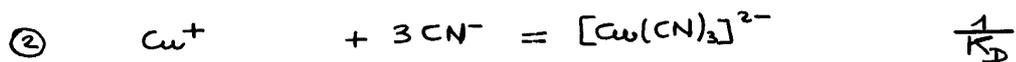
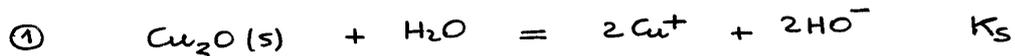
$$\text{si } \text{pH} < \text{p}K_a \quad [\text{HCN}] > [\text{CN}^-]$$

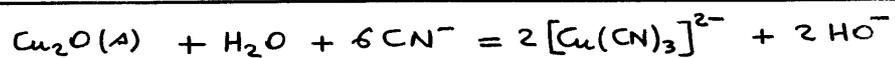
$$\text{si } \text{pH} = \text{p}K_a \quad [\text{HCN}] = [\text{CN}^-]$$

$$\text{si } \text{pH} > \text{p}K_a \quad [\text{HCN}] < [\text{CN}^-]$$

→ Le cuivre(I) est complexé en $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

L'équilibre de dissolution de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ va être déplacé par cette complexation et le Cu(I) va alors être très soluble en présence de CN⁻



$$\begin{matrix} \textcircled{1} \times 1 \\ + \textcircled{2} \times 2 \end{matrix}$$
 K'_s

→ de constante

$$K'_s = K_s \left(\frac{1}{K_D} \right)^2$$

A.N.

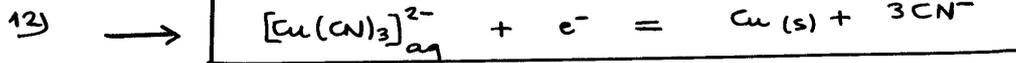
$$= 10^{-30} \frac{1}{(10^{-28,6})^2}$$

$$K'_s = 10^{27,2}$$

 $\gg 1$

Cette solubilisation du Cu(I) (écrite avec des HO⁻) est donc très importante (quantitative)

→ En fait même si la constante est importante, cette réaction exige des CN^- . La solubilité dépend donc de la concentration initiale en cyanure et du pH



(on passe de $\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}$ à $\text{Cu}(\text{s})$)

$$\rightarrow E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

Il faut trouver $[\text{Cu}^+]$ en présence de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
 or $K_D = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}$ d'où $[\text{Cu}^+]$

$$E = \underbrace{E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} - 0,06 \log K_D}_{E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}(\text{s})}^{\circ}} + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{[\text{CN}^-]^3}$$

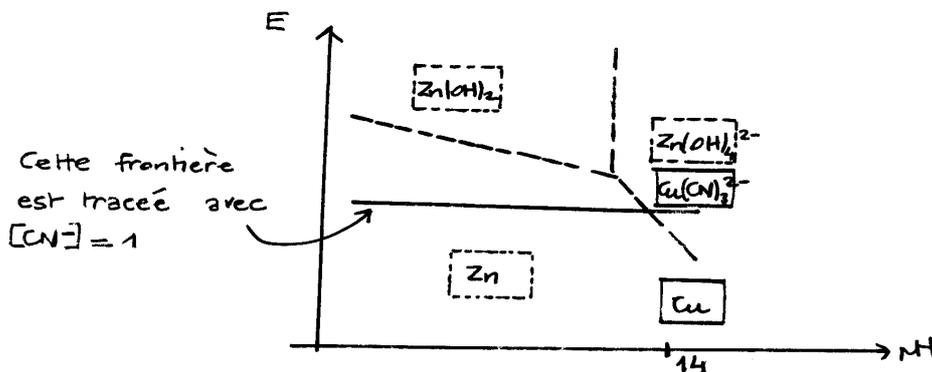
$$\boxed{E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}(\text{s})}^{\circ} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} - 0,06 \log K_D}$$

$$\text{A.N. } E^{\circ} = -1,20 \text{ V}$$

$$13) \quad E_{\text{frontière}} = E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}(\text{s})}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{[\text{CN}^-]^3}$$

$$= -1,20 + 0,06 \log \frac{10^{-2}}{1}$$

$$\boxed{E_{\text{frontière}} = -1,32 \text{ V}}$$



14) Les deux frontières $\text{Zn}(\text{II})/\text{Zn}(\text{s})$ et $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{s})$ sont très proches à $\text{pH} = 14$. L'électrolyse donnera un dépôt quasiment équivalent en $\text{Zn}(\text{s})$ et en $\text{Cu}(\text{s})$. Il se forme encore $\text{H}_2(\text{g})$ à éliminer.