



Mercredi 12 juin

Annales de concours

Exercice 1 : Masse posée sur un piston

[oral banque PT]

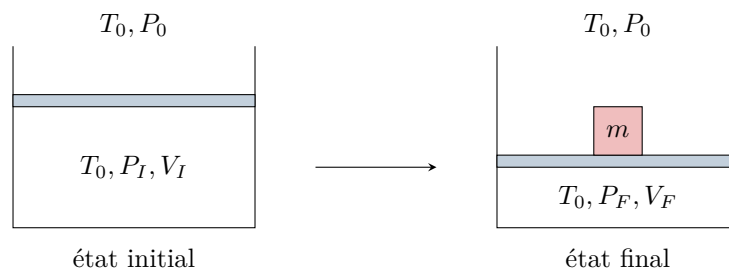


Figure 1 – Schéma de principe de la transformation.

1 L'enceinte est diatherme, donc

$$T_F = T_I = T_0.$$

La condition d'équilibre mécanique du piston (surface S , masse négligée) dans l'état initial et final donne

$$P_I S = P_0 S \quad \text{et} \quad P_F S = P_0 S + mg$$

d'où on déduit

$$P_F = P_0 + \frac{mg}{S}.$$

Enfin, l'équation d'état donne

$$V_F = \frac{nRT_0}{P_0 + \frac{mg}{S}}.$$

2 • **Calcul du transfert thermique** : On raisonne sur un système constitué du gaz contenu dans l'enceinte et du piston. Il est soumis à la pression extérieure P_0 et à la force exercée par la masse m , qui peut s'interpréter comme un surplus de pression mg/S . Ainsi, le système est soumis à une pression apparente

$$P_{\text{app}} = P_0 + \frac{mg}{S}$$

qui demeure constante. Le travail reçu par le système vaut donc

$$W = - \int_{I \rightarrow F} P_{\text{app}} dV = - \left(P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_F - V_I).$$

Or d'après la première loi de Joule,

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{piston}} = 0 + 0$$

car $T_F = T_I$. Ainsi, d'après le premier principe, $W + Q = 0$ soit

$$\begin{aligned} Q &= \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right) (V_F - V_I) \\ &= \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right) nRT_0 \left(\frac{1}{P_0 + \frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_0}\right) \\ &= \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right) nRT_0 \left(\frac{-mg/S}{\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right) P_0}\right) \end{aligned}$$

$$Q = -\frac{nRT_0}{P_0} \frac{mg}{S}.$$

• **Calcul de l'entropie créée** : par additivité,

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{piston}}.$$

Comme $T_F = T_I$ alors $\Delta S_{\text{piston}} = 0$, donc

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I} = -nR \ln \left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right).$$

On en déduit l'entropie créée,

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = \Delta S - \frac{Q}{T_0}$$

soit

$$S_{\text{créée}} = nR \left(\frac{mg}{P_0 S} - \ln \left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)\right).$$

3 Dans le cas où la transformation est réalisée en $N \gg 1$ étapes, une masse m/N est ajoutée à chaque étape. Au cours d'une étape, on a donc création de

$$S_{\text{créée},1} = nR \left(\frac{mg/N}{P_0 S} - \ln \left(1 + \frac{mg/N}{P_0 S}\right)\right).$$

Si N est suffisamment grand, un développement limité est possible,

$$S_{\text{créée},1} = nR \left(\frac{mg/N}{P_0 S} - \frac{mg/N}{P_0 S} + \frac{1}{2} \left(\frac{mg/N}{P_0 S}\right)^2\right) = \frac{nR}{2} \left(\frac{mg}{NP_0 S}\right)^2.$$

Sur l'ensemble de la transformation,

$$S_{\text{créée}} = N S_{\text{créée},1} = \frac{nR}{2N} \left(\frac{mg}{P_0 S}\right)^2 \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Ainsi, lorsqu'elle est réalisée suffisamment lentement, **la transformation tend vers une transformation réversible**.

Attention! Comme le terme d'ordre le plus bas du développement limité s'annule, il est nécessaire de poursuivre à l'ordre suivant pour obtenir un résultat correct.

On peut également reprendre la méthode de la question précédente, mais la transformation n'est plus monobare, ce qui change donc le calcul du transfert thermique.

Exercice 2 : Double couche électrochimique

[oral banque PT]

1 Si la charge en surface de l'électrode est négative, alors elle attirera les cations, et réciproquement : compte tenu des conventions de signe de la figure, **σ_1 est donc du même signe que σ** .

2 Cf. cours pour la démonstration. Pour un plan chargé P situé en $x = x_P$, on a

$$\vec{E} = \begin{cases} \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x & \text{si } x > x_P \\ -\frac{\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x & \text{si } x < x_P \end{cases}$$

Ici, en tout point de la solution, le champ créé par les électrodes vaut

$$\vec{E}_{\text{él}} = \frac{-\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x - \frac{+\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{e}_x.$$

Le champ créé par les couches d'ions varie en fonction de x :

▷ si $x < -a/2 + e$:

$$\vec{E}_{\text{ion}} = -\frac{\sigma_1}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x - \frac{-\sigma_1}{2\varepsilon_0} = \vec{0} \quad \text{d'où} \quad \vec{E}_{\text{tot}} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{e}_x$$

▷ si $-a/2 + e < x < a/2 - e$:

$$\vec{E}_{\text{ion}} = +\frac{\sigma_1}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x - \frac{-\sigma_1}{2\varepsilon_0} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0} \vec{e}_x \quad \text{d'où} \quad \vec{E}_{\text{tot}} = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\varepsilon_0} \vec{e}_x$$

▷ si $a/2 - e < x < a/2$:

$$\vec{E}_{\text{ion}} = \frac{\sigma_1}{2\varepsilon_0} \vec{e}_x + \frac{-\sigma_1}{2\varepsilon_0} = \vec{0} \quad \text{d'où} \quad \vec{E}_{\text{tot}} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{e}_x$$

Les électrodes et les couches d'ions forment une structure analogue à deux condensateurs imbriqués l'un dans l'autre. Le champ total est simplement la somme des deux champs.

3 Tant que le champ électrique total au sein de la solution est non nul, alors des ions continueront à migrer pour modifier σ_1 . Le phénomène ne cesse que lorsque le champ électrique dans la solution est nul, d'où

$$\sigma_1(t \rightarrow \infty) = \sigma.$$

4 Par définition,

$$U = \int_{x=-a/2}^{x=a/2} dV = - \int_{x=-a/2}^{x=a/2} \vec{E} \cdot \vec{d\ell}$$

En reprenant les expressions précédentes des champs, le potentiel est partout linéaire, d'où

$$U = - \left[\frac{\sigma e}{\varepsilon_0} + \frac{(\sigma_1 - \sigma)(a - 2e)}{\varepsilon_0} + \frac{\sigma e}{\varepsilon_0} \right] = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} (e + 2e - a + e) - \frac{\sigma_1(a - 2e)}{\varepsilon_0}$$

et finalement

$$U = \frac{\sigma(a - 4e)}{\varepsilon_0} - \frac{\sigma_1(a - 2e)}{\varepsilon_0}.$$

5 Le passage des ions au travers de la solution est décrit par un courant

$$\vec{j} = j_x \text{ ve } x = \gamma \vec{E}.$$

Supposons les électrodes (et les couches ioniques) de surface S . La charge stockée sur la couche de charge $-\sigma_1$ vaut donc

$$q(t) = -\sigma_1(t) S.$$

Entre t et $t + dt$, elle varie de

$$dq = j_x S dt = \gamma \frac{\sigma_1 - \sigma}{\varepsilon_0} S dt \quad \text{d'où} \quad -\frac{d\sigma_1}{dt} S dt = \gamma \frac{\sigma_1 - \sigma}{\varepsilon_0} S dt$$

On en déduit l'équation différentielle

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0} \sigma_1 = \frac{\gamma}{\varepsilon_0} \sigma.$$

En posant $\tau = \varepsilon_0/\gamma$ et comme $\sigma_1(0) = 0$, on en déduit

$$\sigma_1(t) = \sigma \left(1 - e^{-t/\tau} \right).$$

Exercice 3 : Circuits LC couplés par mutuelle

1 La tension aux bornes de L_1 orientée en convention récepteur s'écrit

$$u_{L1} = L \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = LC \frac{d^2 u_{C1}}{dt^2} + MC \frac{d^2 u_{C2}}{dt^2}$$

La loi des mailles dans le circuit 1 s'écrit alors

$$u_{L1} + u_{C1} = 0 \quad \text{d'où} \quad LC \frac{d^2 u_{C1}}{dt^2} + MC \frac{d^2 u_{C2}}{dt^2} + u_{C1} = 0.$$

La même démarche dans le circuit 2 en permutant les indices conduit à

$$LC \frac{d^2 u_{C2}}{dt^2} + MC \frac{d^2 u_{C1}}{dt^2} + u_{C2} = 0.$$

2 En sommant ces deux équations on obtient

$$(L + M)C \frac{d^2 \Sigma}{dt^2} + \Sigma = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d^2 \Sigma}{dt^2} + \omega_1^2 \Sigma = 0.$$

En prenant la différence,

$$(L - M)C \frac{d^2 \Delta}{dt^2} + \Delta = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d^2 \Delta}{dt^2} + \omega_2^2 \Delta = 0.$$

3 Il faut bien sûr passer par la résolution des deux équations précédentes.

• **Forme des solutions** : ce sont des équations d'oscillateurs harmoniques dont les solutions s'écrivent

$$\Sigma(t) = A \cos(\omega_1 t) + B \sin(\omega_1 t) \quad \text{et} \quad \Delta(t) = A' \cos(\omega_2 t) + B' \sin(\omega_2 t)$$

où les constantes A, A', B et B' dépendent des conditions initiales.

• **Conditions initiales** : continuité des tensions aux bornes des condensateurs et des courants dans les bobines, d'où

$$\begin{cases} u_{C1}(0^+) = U_0 \\ u_{C2}(0^+) = 0 \\ \frac{du_{C1}}{dt}(0^+) = \frac{i_1(0^+)}{C} = 0 \\ \frac{du_{C2}}{dt}(0^+) = \frac{i_2(0^+)}{C} = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} \Sigma(0^+) = U_0 \\ \Delta(0^+) = U_0 \\ \frac{d\Sigma}{dt}(0^+) = 0 \\ \frac{d\Delta}{dt}(0^+) = 0 \end{cases}$$

• **Détermination des constantes** : par identification,

$$A = A' = U_0 \quad \text{et} \quad B = B' = 0$$

• **Conclusion** : en réexprimant u_{C1} en fonction de Σ et Δ , on obtient

$$u_{C1}(t) = \frac{1}{2}(\Sigma + \Delta) = \frac{U_0}{2} (\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t))$$

soit en factorisant les cosinus

$$u_{C1}(t) = U_0 \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}t\right) \cos\left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{2}t\right).$$

4 Un développement limité des définitions de ω_1 et ω_2 donne directement

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \times \frac{1}{(1 \pm M/L)^{1/2}} \simeq \omega_0 \left(1 \pm \frac{M}{2L}\right).$$

Ainsi,

$$u_{C1}(t) = U_0 \cos(\omega_0 t) \cos\left(\frac{M}{2L}\omega_0 t\right)$$

5 Comme $M/2L \ll 1$, on peut interpréter u_{C1} comme un signal quasi-harmonique de pulsation ω_0 dont l'amplitude $U_0 \cos\left(\frac{M}{2L}\omega_0 t\right)$ varierait lentement à la pulsation $\omega_0 M/2L$. Cela conduit à l'allure de la figure 2.

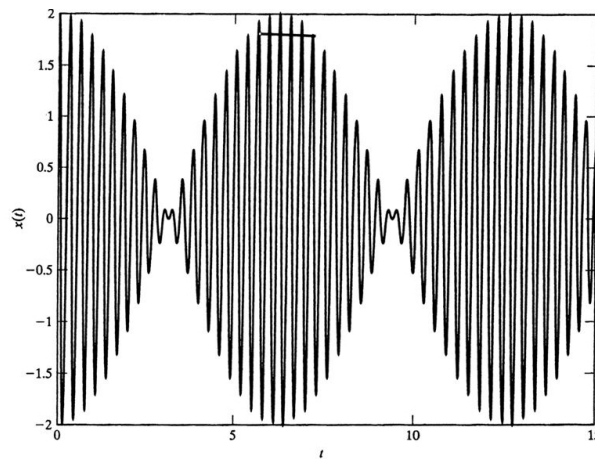


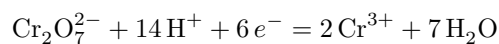
Figure 2 – Battements.

Exercice 4 : Pile chrome fer**[oral banque PT]**

1 La demi-équation s'écrit $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$. Lorsque la demi-pile est isolée, son potentiel se détermine par la loi de Nernst

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,73 \text{ V}$$

2 La demi-équation de la demi-pile n° 2 est



et d'après la loi de Nernst

$$E_2 = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,18 \text{ V}$$

en utilisant $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Voir figure 3. Les électrons vont du pôle \ominus (côté fer) au pôle \oplus (côté chrome). Du côté \ominus , il y a départ d'électrons et l'excès de charge positive ainsi formé est compensé par la migration des anions du pont salin. Du côté \oplus , il y a arrivée d'électrons et l'excès de charge négative qui apparaît est compensé par la migration des cations du pont salin.

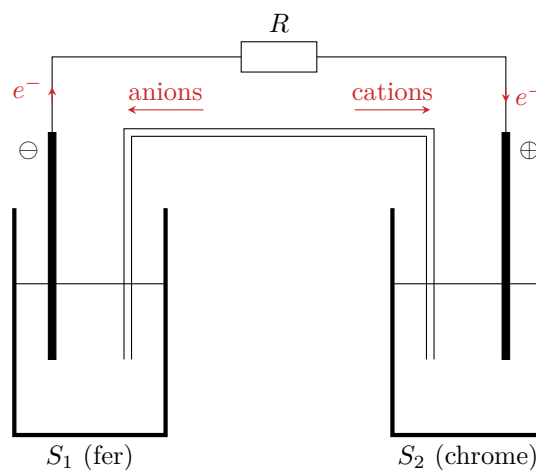


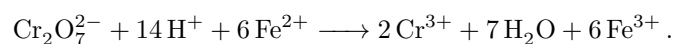
Figure 3 – Schéma de principe de la pile chrome fer.

4 La cathode est le lieu de la réduction donc de la consommation d'électrons : c'est donc l'électrode n° 2. L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation, donc la production d'électrons, c'est-à-dire l'électrode n° 1. La fém vaut

$$E_0 = E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} = 0,45 \text{ V}.$$

Dans une pile, la cathode est toujours l'électrode de potentiel le plus élevé et l'anode celle de potentiel le plus faible ... mais attention, c'est l'inverse pour un électrolyseur. Seules les définitions en termes d'oxydation et de réduction sont universelles.

5 Simple combinaison linéaire des demi-équations précédentes :



6 Non, il y a la chute ohmique due au pont salin.