

DS 5 -- Thermochimie – E-pH – Ondes (18/02/2017 – 4h)
 Niveau MPonts Centrale

Extrait des Instructions générales des concours

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Si les résultats ne sont pas soulignés ou encadrés, il sera retiré 1 point /20 à la note finale.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Toute réponse non justifiée ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les différents exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

Vous numéroterez toutes vos pages. Si vous rendez 5 pages, vous devez numéroter 1/5, 2/5, 3/5, etc.

Aucune sortie n'est autorisée avant 12h

Problème 1 : Elaboration de silice ultra pure (adapté de E3A PSI 2014)

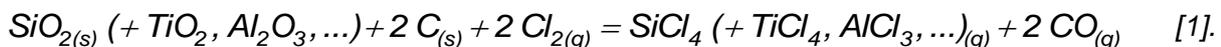
Données numériques en fin d'énoncé

Dans le cadre de l'élaboration d'aérogels (matériaux semblables à un gel où le composant liquide est remplacé par un gaz), comme pour la réalisation de fibres optiques à très faible atténuation, il est nécessaire d'obtenir de la silice présentant de très hauts niveaux de pureté.

La démarche est réalisée en deux étapes : fabrication de tétrachlorure de silicium SiCl_4 , (composé liquide de 204 K à 330 K, puis gazeux au-delà) dans un premier temps, puis l'oxydation de SiCl_4 en silice SiO_2 .

Fabrication du tétrachlorure de silicium

La première étape métallurgique est une **chloration du dioxyde de silicium en présence de carbone**, suivant la réaction :



Les composés notés entre parenthèses participent à la réaction mais ne seront pas pris en compte dans les questions qui suivent.

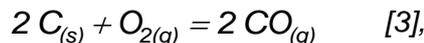
Le sable, contenant une forte proportion de SiO_2 , est introduit dans le four préalablement chauffé à 900 K ; l'injection de dichlore gazeux réalise un lit fluidisé. Du carbone finement broyé est alors introduit ; il s'enflamme instantanément, ce qui permet d'assurer dans le four une température de 1100 K.

D'un point de vue thermodynamique, étudions d'abord la réaction :



- H1.** A l'aide des données thermodynamiques fournies et en se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et l'enthalpie libre standard de la réaction [2] à 1100 K.
- H2.** Calculer l'enthalpie libre de réaction de la réaction [2] dans les conditions suivantes : $T = 1100 \text{ K}$, $p(\text{Cl}_2) = 0,4 \text{ bar}$, $p(\text{SiCl}_4) = 0,2 \text{ bar}$, $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et $p^\circ = p_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$. Conclure.

La réaction [2] est maintenant couplée avec la réaction :



dont l'enthalpie libre standard s'écrit : $\Delta_r G_3^\circ(T) = -221 - 0,179 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$.

- H3.** Calculer l'enthalpie libre de la réaction [3] à 1100 K, sachant que $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et $p(\text{CO}) = 0,4 \text{ bar}$.
- H4.1.** Justifier quantitativement le couplage possible des réactions [2] et [3] pour obtenir le tétrachlorure de titane SiCl_4 sous forme gazeuse... J'ajoute pour aider : remarquer que [1] = [2] + [3], en déduire l'enthalpie libre de la réaction [1]. Répondre alors à la question posée par l'énoncé.
- H4.2.** Calculer la variance du système chimique soumis aux trois réactions [1] = [2] + [3]. On dénombre les paramètres intensifs en les nommant explicitement, ainsi que les relations qui les lient.
Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur le déplacement de l'équilibre [1] ? Conclure quant au rôle joué par le carbone.
Quelle serait l'influence sur l'équilibre [1] d'une augmentation de pression ?
Quelle serait l'influence sur l'équilibre [1] d'un ajout de $\text{CO}_{(g)}$?

A la sortie du four, un mélange gazeux contenant SiCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 est obtenu. Les chlorures autres que SiCl_4 sont éliminés par condensation fractionnée (non étudiée ici). SiCl_4 est conservé sous forme liquide.

Oxydation du tétrachlorure de silicium en silice ultra pure

La seconde étape, réalisée à la pression atmosphérique, consiste à faire réagir de façon homogène SiCl_4 et le dioxygène en phase vapeur à l'intérieur d'un tube de quartz dans une zone chaude (1800 K) selon la réaction : $\text{SiCl}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \quad [4].$

- H5.** Justifier le caractère total de la réaction [4].
En supposant que les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique, déterminer la pression partielle résiduelle de SiCl_4 dans la phase gazeuse à l'équilibre final.

DONNEES NUMÉRIQUES

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) :	H : 1,00 ; O : 16,0 ; Si : 28,1 ; Cl : 35,5
Électronégativités de Pauling ($\text{eV}^{1/2}$) :	O : 3,5 ; Si : 1,8
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

DONNÉES THERMODYNAMIQUES

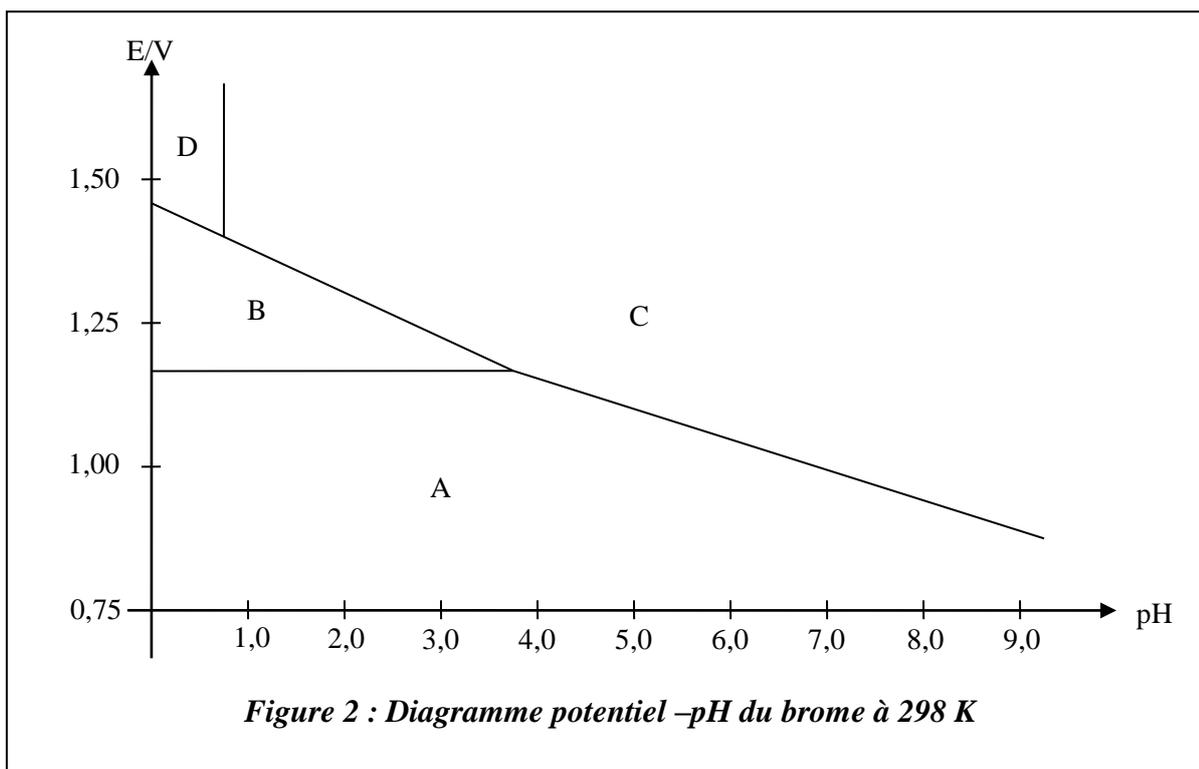
Élément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	Entropie molaire standard à 298 K S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Température de fusion T_f (K)	Température de vaporisation T_e (K)
Si (s)	0	18,8	1683	2630
SiO ₂ (s)	- 910	41,8	1883	2503
SiCl ₄ (liq)	- 687	240		
SiCl ₄ (g)	- 657	331		
C (s)	0	5,70		
CO (g)	- 110	198		
O ₂ (g)	0	205		
Cl ₂ (g)	0	223		

Problème 2 : le dibrome (MPonts PSI 2012)

Cette partie s'intéresse aux caractéristiques thermodynamique et cinétique d'une réaction permettant la synthèse de dibrome en laboratoire. Le dibrome peut ainsi être synthétisé juste avant d'être utilisé, ce qui évite la conservation risquée de flacons de dibrome.

Etude préliminaire du diagramme potentiel-pH du brome :

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément brome (**figure 2**) a été élaboré en considérant les espèces $Br_{2(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$, $BrO_3^-_{(aq)}$ et $HBrO_{3(aq)}$. Aux frontières, toutes les espèces ont même concentration de travail $c_{tra} = 1,0.10^{-3} mol.L^{-1}$.



- Déterminer le degré d'oxydation du brome dans les espèces considérées.

- 2- Attribuer les différents domaines du diagramme potentiel-pH en justifiant votre raisonnement.
- 3- Calculer la valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B.
- 4- Déterminer le pKa du couple $\text{HBrO}_{3(\text{aq})}/\text{BrO}_{3^{-}(\text{aq})}$. Justifier.
- 5- Déterminer par le calcul la valeur de la pente de la frontière entre les domaines A et C puis vérifier la cohérence avec le diagramme.
- 6- D'après le diagramme potentiel-pH, l'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner une explication à ce phénomène.

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



- 7- Comment s'appelle ce type de réaction d'oxydo-réduction ?
- 8- Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples redox intervenant dans la réaction (I).

Etude thermodynamique de la réaction (I) :

On effectue la synthèse du dibrome en mélangeant un même volume d'une solution de bromate de sodium (NaBrO_3) de concentration $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution de bromure de sodium (NaBr) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une coloration brune apparaît après un certain temps.

- 9- Montrer, sans calcul, que la réaction (I) est quantitative dans un domaine de pH dont on précisera les bornes.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$Z(\text{Br}) = 35$

$M(\text{Br}) = 80 \text{ g/mol}$

Potentiels standard à 298 K : on notera E° : potentiel standard d'un couple, en Volt

Constituants	$\text{Br}_{2(\text{aq})} / \text{Br}^{-}(\text{aq})$	$\text{BrO}_3^{-}(\text{aq}) / \text{Br}_{2(\text{aq})}$
E° / V	1,09	1,51

Problème 3 : Claviers à percussion (Centrale PC 2010)

Nous étudions dans cette partie certains instruments à percussion tels que le xylophone, le marimba ou le glockenspiel. Ils sont formés de lames parallélépipédiques de bois ou de métal. Chacune d'elles produit, lorsqu'on la frappe avec une baguette, un son de hauteur déterminée.

I.A - Vibrations longitudinales d'une lame parallélépipédique

On envisage pour l'instant les vibrations longitudinales d'une lame de longueur L (figure 1). La matière située au repos dans le plan d'abscisse x se met en mouvement suite à une excitation. Elle occupe à l'instant t le plan d'abscisse $x + \xi(x, t)$ et est soumise, de la part de la

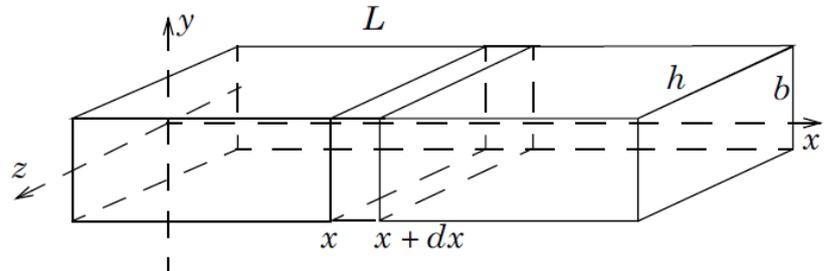


Figure 1 - Vibrations longitudinales d'une lame parallélépipédique

matière située à sa droite, à une force $\mathbf{F} = F(x, t)\mathbf{u}_x$. On note ρ la masse volumique et E le module d'Young du matériau dont on rappelle la définition : pour porter de l_0 à $l_0 + \delta l$ la longueur d'une tige de section S , il faut exercer sur ses extrémités une force égale à $ES\delta l/l_0$.

I.A.1)

a) Exprimer $F(x, t)$ en fonction d'une dérivée partielle de $\xi(x, t)$.

b) Montrer que $\xi(x, t)$ obéit à l'équation de d'Alembert et exprimer la célérité c_l des ondes longitudinales.

I.A.2) Rechercher des solutions sinusoïdales de la forme $\xi(x, t) = f(x)g(t)$ en explicitant les fonctions f et g . On introduira une pulsation temporelle ω et une pulsation spatiale k .

I.A.3) Les deux extrémités de la lame n'étant soumises à aucune force, montrer que seules certaines valeurs particulières, indexées par un entier n , sont accessibles à k . Exprimer les fréquences propres f_n de la lame.

I.A.4) Une lame de glockenspiel en acier de longueur $L = 24,3$ cm émet un son de fréquence égale à 785 Hz.

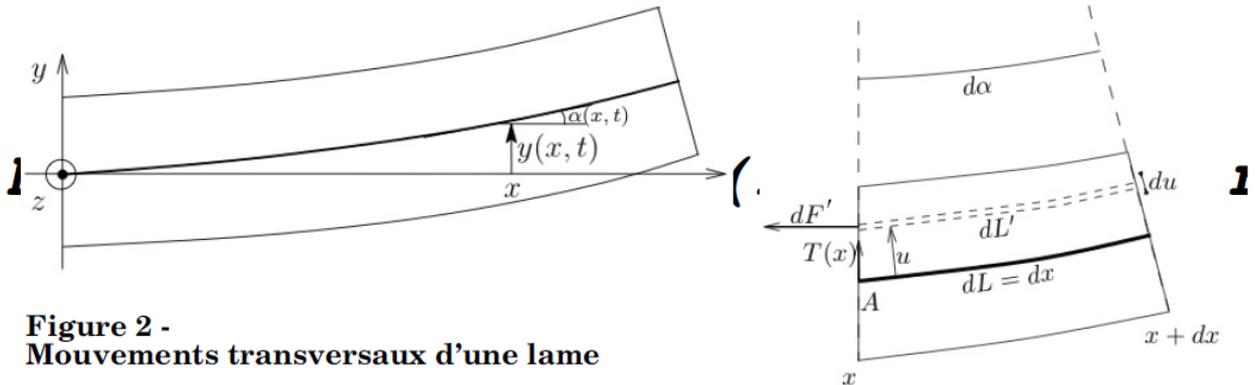
Montrer qu'il ne peut pas résulter de l'excitation d'une onde longitudinale.

I.B - Vibrations transversales

Dans les questions qui suivent on analyse les petits mouvements transversaux de la lame (partie gauche de la figure 2). Les points situés au repos dans le plan médian de la lame, à l'abscisse x et à l'ordonnée $y = 0$, se trouvent à l'instant t du mouvement à l'ordonnée $y(x, t)$. Dans le plan (Oxy) , ils sont alors représentés par une courbe formant avec l'horizontale un angle local

$$\alpha(x, t) \cong \frac{\partial y}{\partial x} \ll 1 \text{ et de courbure } C(x, t) \cong \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \text{ On rappelle que } C = \frac{1}{R} = \frac{d\alpha}{dL},$$

R désignant le rayon de courbure et dL la longueur infinitésimale d'un élément de courbe.



**Figure 2 -
Mouvements transversaux d'une lame**

Pour établir l'équation du mouvement, on adopte une double décomposition en éléments infinitésimaux (partie droite de la figure 2). D'une part, on analyse le mouvement et les déformations d'une portion de lame occupant les abscisses $[x, x + dx]$ et dont les faces forment entre elles l'angle $d\alpha$. D'autre part, cet élément peut être considéré comme un assemblage de couches d'ordonnées $y(x, t) + u$ et d'épaisseur du , avec $u \in [-b/2, b/2]$.

I.B.1) En flexion, certaines couches se trouvent étirées et d'autres comprimées. On admet que la couche repérée par $u = 0$ conserve au cours du mouvement une longueur dx inchangée alors que les autres voient leur longueur passer de dx au repos à $dL' \neq dx$. Exprimer

$$\frac{dL' - dx}{dx} \text{ en fonction de } u \text{ et } C.$$

I.B.2)

a) Quelle est l'aire dS de la section transversale de la couche d'épaisseur du ? En déduire la force dF que cette couche étirée subit puis celle dF' qu'elle exerce réciproquement sur la matière située à sa gauche.

b) Vérifier la nullité de la résultante de ces forces sur la section entière de la lame.

c) Calculer le moment $M(x)$ par rapport à l'axe (A, \mathbf{u}_z) des forces exercées par le tronçon de longueur dx sur la matière située à sa gauche. A désigne le point d'abscisse x tel que $u = 0$.

I.B.3) Au travers d'une section de la lame s'exercent aussi des efforts transversaux : la partie de lame occupant les abscisses supérieures à x exerce sur celle se trouvant à sa gauche des efforts de résultante $\mathbf{T} \equiv T(x, t)\mathbf{u}_y$. En admettant la relation

$$\frac{\partial M}{\partial x} \equiv -T(x, t),$$

en déduire l'équation des mouvements transversaux sous la forme :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{c_l^2 b^2}{12} \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0.$$

I.B.4) On envisage maintenant des solutions telles que $y(x, t) = f(x) \cos(\omega t + \varphi)$. Préciser l'équation différentielle dont $f(x)$ est solution.

I.B.5) La fonction f s'exprime à l'aide de quatre constantes A, B, C et D sous la forme $f(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) + C \operatorname{ch}(kx) + D \operatorname{sh}(kx)$. Donner, en la justifiant, la relation entre ω et k .

I.B.6) Dans cette question, les deux extrémités de la barre, d'abscisses $x = 0$ et $x = L$, sont liées à des supports fixes par des charnières assurant des liaisons de type pivot parfait d'axes parallèles à \mathbf{u}_z . En déduire en fonction d'un entier n les valeurs k_n permises pour k puis les fréquences propres f_n .

I.B.7) Pour vibrer correctement, les lames des instruments de percussion reposent sans fixation rigide sur un support. Leurs extrémités ne sont donc soumises à aucune contrainte assujettissant leur position. Exprimer ces conditions en faisant intervenir deux des quatre grandeurs T, M, y et α introduites plus haut. En déduire quatre équations portant sur A, B, C et D . Leur résolution, non demandée, conduit aux fréquences propres

$$f_n = \frac{\pi b}{16\sqrt{3}L^2} c_l u_n^2 \text{ avec } u_1 = 3,01 \quad u_2 = 5,00 \quad u_n \approx 2n + 1.$$

I.B.8) Expérimentalement on a mesuré $f_2/f_1 = 2,71$, $f_3/f_1 = 5,15$, $f_4/f_1 = 8,43$ pour une lame de glockenspiel. Commenter ces valeurs. Calculer numériquement f_1 pour une lame d'épaisseur $b = 9,15$ mm et de longueur $L = 24,3$ cm correspondant à la note la plus grave de l'instrument.

I.B.9) Les lames d'un marimba basse sont constituées de bois palissandre d'épaisseur $b = 2,31$ cm. Quelle valeur faut-il donner à L pour atteindre $f_1 = 65$ Hz ?

Problème 4 : Isolation acoustique (E3A PSI 2014)

Pour lutter contre les nuisances sonores, des barrières anti-bruit sont disposées le long des axes de circulation à fort trafic ou des voies ferrées.

Cette partie du problème traite d'un filtrage sonore efficace assuré par une structure assemblée à partir de plaques rigides, de grandes dimensions par rapport à la longueur d'onde de l'onde, et disposée normalement à la direction principale de propagation de la nuisance sonore.

E / MOUVEMENT D'UNE PLAQUE SOUS L'EFFET D'UNE ONDE SONORE

Une plaque indéformable de masse surfacique σ est placée verticalement selon le plan (Myz) dans un fluide parfait (l'air) de masse volumique μ_0 et de coefficient de compressibilité adiabatique χ_0 (figure 3). La pression, égale à $P = P_0$, est uniforme lorsque le fluide est au repos. L'équilibre de l'air est perturbé par le passage d'une onde acoustique plane et sinusoïdale de pulsation ω qui se propage à la célérité C le long des x croissants. La surpression incidente s'écrit, en notation complexe :

$$\underline{p}_i = \underline{A}_i \exp[j(\omega t - kx)], \text{ où } \underline{A}_i \text{ est l'amplitude complexe et } \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}_x = \frac{\omega}{C} \vec{u}_x \text{ le vecteur d'onde.}$$

L'onde incidente frappe la plaque sous incidence normale et, à l'issue d'une phase transitoire non étudiée dans ce problème, entretient ses oscillations. La plaque est repérée par son abscisse $x_M(t)$, son épaisseur e est négligeable, de même que l'influence de la pesanteur.

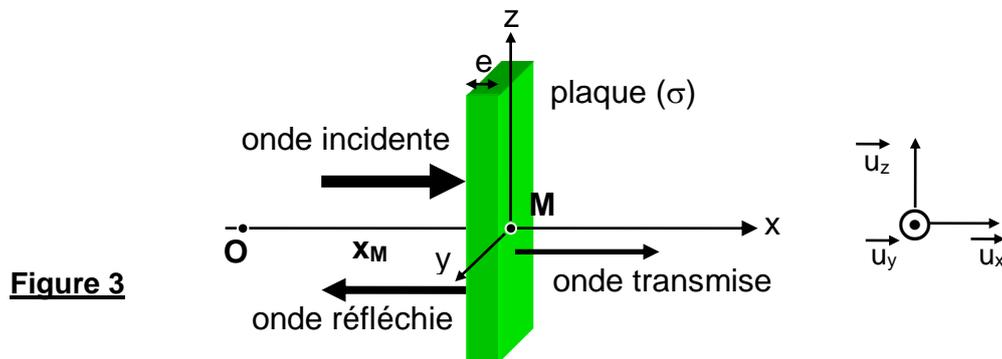


Figure 3

E1. Analyser pourquoi la plaque se met à osciller et à quelle pulsation ?

Le mouvement de la plaque donne naissance à une onde réfléchie se propageant dans le demi-espace $z < z_p$ et à une onde transmise se propageant dans le demi-espace $z > z_p$. Les amplitudes des ondes transmises et réfléchies sont notées respectivement \underline{A}_t et \underline{A}_r . Toute absorption de l'onde dans le volume de la paroi est négligée.

E2. Expliquer l'existence, en régime permanent, d'une onde réfléchie de surpression notée $\underline{p}_r = \underline{A}_r \exp[j(\omega t + kx)]$ et d'une onde transmise de surpression notée $\underline{p}_t = \underline{A}_t \exp[j(\omega t - kx)]$.

L'air présent de part et d'autre de la plaque a pour impédance acoustique $Z = \mu_0 C$.

E3. Justifier l'expression de l'impédance acoustique Z d'une onde. Préciser son unité.

E4. Dédire de la définition de Z et de l'écriture des surpressions, les expressions des vitesses \vec{v}_i , \vec{v}_r et \vec{v}_t dans les deux demi-espaces.

E5. Traduire la continuité de la composante normale de la vitesse du fluide sur la paroi solide.

Exprimer la vitesse $\frac{dx_M(t)}{dt}$ de déplacement de la plaque selon Oz en fonction notamment de Z , $x_M(t)$ et \underline{A}_t , puis de Z , $x_M(t)$, \underline{A}_i et \underline{A}_r .

En déduire la relation : $\underline{A}_t = \underline{A}_i - \underline{A}_r \exp(j\alpha)$ {R1}, puis identifier α .

E6. À partir du principe fondamental de la dynamique appliqué à un élément de surface dS de la plaque, exprimer l'accélération $\frac{d^2 x_M(t)}{dt^2}$ de la plaque selon Ox en fonction notamment de sa masse surfacique σ , de $x_M(t)$ et des amplitudes \underline{A}_i , \underline{A}_r et \underline{A}_t .

E7. Déduire de la vitesse et de l'accélération de la plaque, la relation :

$$j\omega \frac{\sigma A_t}{Z} \left(1 - \frac{k}{\omega} \frac{dx_M(t)}{dt} \right) = \underline{A}_i - \underline{A}_t + \underline{A}_r \exp(j\alpha) \quad \{\text{R2}\}.$$

E8. Simplifier les relations {R1} et {R2} en considérant que l'amplitude du mouvement de la plaque est faible devant la longueur d'onde λ de l'onde sonore et que la vitesse de déplacement de la plaque est très petite devant la célérité C de l'onde. ($\exp(j\alpha) \cong 1$)

E9. Résoudre le système des deux équations vérifiées par les amplitudes \underline{A}_i , \underline{A}_r et \underline{A}_t afin d'obtenir les amplitudes \underline{A}_r et \underline{A}_t , en fonction notamment de \underline{A}_i , ω , σ et Z .

Les coefficients de réflexion \underline{r} et de transmission \underline{t} relatifs aux amplitudes des surpressions sont définis respectivement par : $\underline{r} = \underline{A}_r / \underline{A}_i$ et $\underline{t} = \underline{A}_t / \underline{A}_i$.

E10. En déduire les expressions des coefficients \underline{r} et \underline{t} en fonction de ω et de $\omega_0 = 2Z/\sigma$.

E11. Vérifier la dimension de ω_0 et préciser son sens physique pour cette plaque « filtrante ».

Par définition, la puissance moyenne temporelle transportée par l'onde sonore par unité de surface (ou intensité acoustique) est donnée par l'expression : $I(z) = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \underline{p}(z, t) \cdot \underline{v}^(z, t) \}$.*

E12. Déterminer les intensités acoustiques incidente I_i , réfléchie I_r et transmise I_t .

Le coefficient de réflexion (resp. transmission) énergétique \mathcal{R} (resp. \mathcal{T}) est le rapport, en valeur absolue, entre l'intensité acoustique réfléchie (resp. transmise) et l'intensité acoustique incidente, au niveau de la plaque.

E13. Exprimer $\mathcal{R}(\omega)$ et $\mathcal{T}(\omega)$ en fonction de ω et ω_0 . Vérifier la pertinence des résultats.

E14. Représenter schématiquement, sur le même graphe, les variations de $\mathcal{R}(X)$ et $\mathcal{T}(X)$ en fonction de la pulsation réduite $X = \omega/\omega_0$. Analyser ces deux tracés.

Fin de l'énoncé