Problème n°1 : Chimie (à faire sans calculatrice, comme cela se fait à Mines-Ponts)

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 :

$$BrO_3^-{}_{(aq)} + 5\,Br^-{}_{(aq)} + 6\,H_3O^+ = 3\,Br_{2(aq)} + 9\,H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(I)}$$

Etude cinétique de la réaction (**I**) :

*L'étude cinétique de la réaction (**I**) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.*

On notera respectivement a, b et c les ordres partiels des espèces $BrO_3^-{}_{(aq)}$, $Br^-{}_{(aq)}$ et H_3O^+, et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

1- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes :

$[BrO_3^-]_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[Br^-]_0 = 1{,}4.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1} ; $[H_3O^+]_0 = 1{,}0.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1}

*L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.*

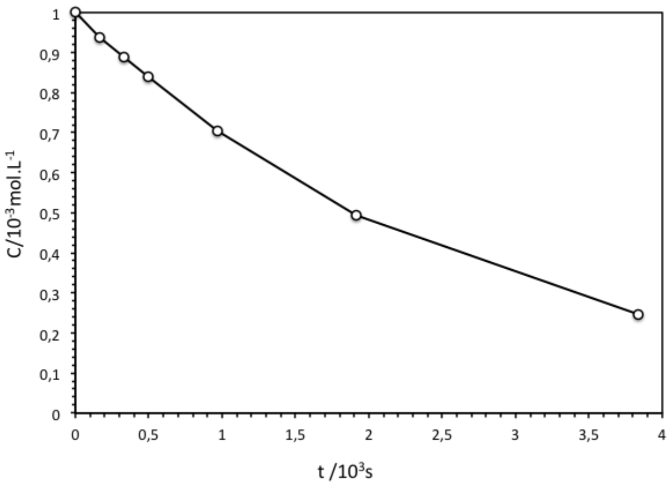


Fig. 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3s)

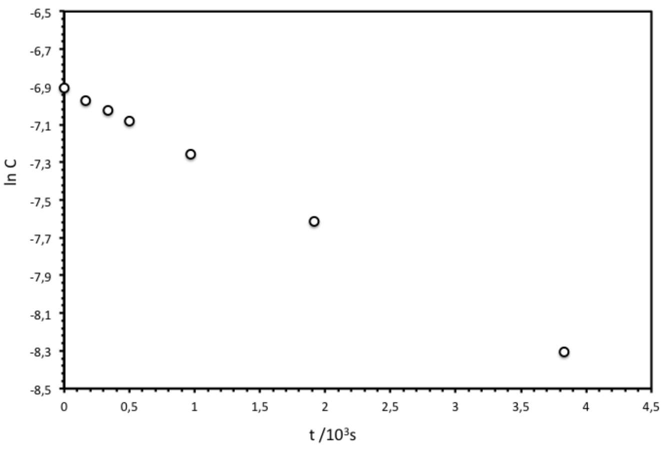
2- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

3- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

4- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

5- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).



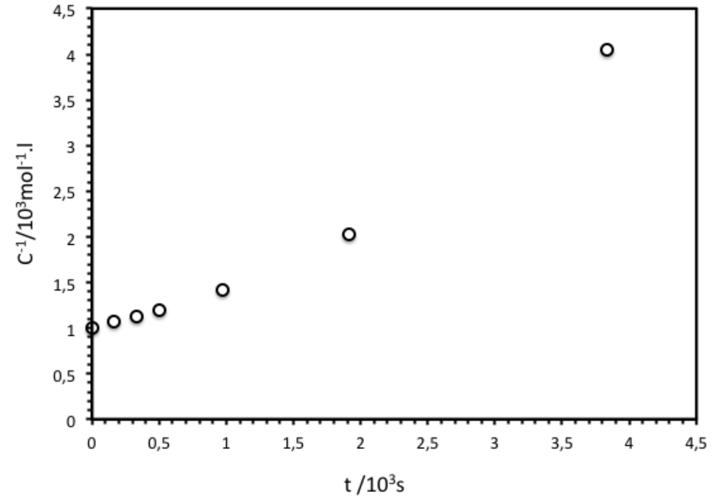


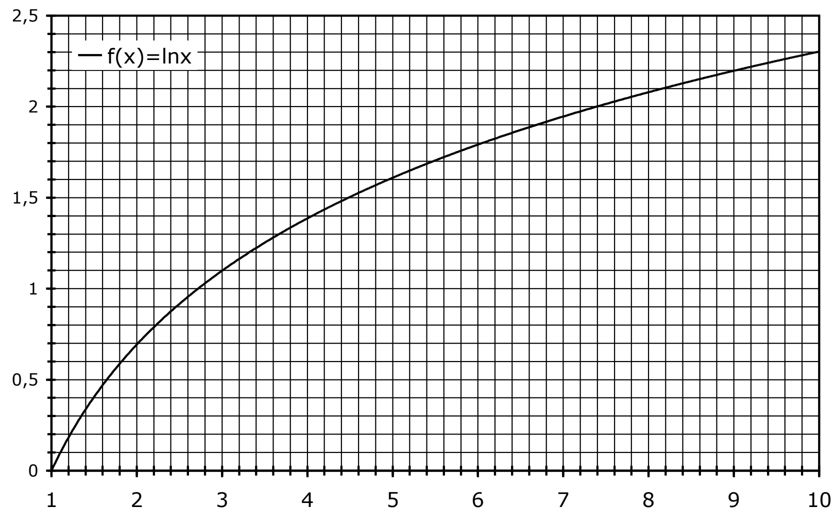
Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[BrO_3^-]_0$ = 1,0.10^{-3} mol.L^{-1} et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[Br^-]_0$ (mol.L^{-1})	$[H_3O^+]_0$ (mol.L^{-1})	Vitesse initiale (mol.L^{-1}.s^{-1})
N°1	0,10	0,10	4,1.10^{-5}
N°2	0,15	0,10	6,2.10^{-5}
N°3	0,10	0,20	16,4.10^{-5}

6- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+.

<u>Données</u> :
Approximations numériques :
$\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



Problème n°2 : SIGNAUX NUMÉRIQUES

On utilise un oscilloscope numérique pour lequel le nombre d'échantillons est fixe : $N_e = 10000$, <u>quel que soit le calibre de l'échelle horizontale</u>. L'écran comporte un quadrillage de 10 carreaux sur l'axe horizontal et de 8 carreaux sur l'axe vertical. Les « carreaux » sont parfois appelés « divisions ».

Un signal purement sinusoïdal de fréquence f_1, que l'on cherche à déterminer, est envoyé sur la voie 1 de cet oscilloscope numérique.
1°) Lors d'une première observation, la base de temps est fixée à 5,0 ms par division.

a) Quelle est alors la durée totale d'acquisition T_{a1} ?
b) En déduire la période d'échantillonnage T_{e1} puis la fréquence d'échantillonnage f_{e1}.
c) On observe sur l'écran une sinusoïde dont la période s'étale exactement sur 2 carreaux. Quelle est la fréquence apparente f_{app1} de cette sinusoïde observée sur l'écran ?

2°) Sans changer le signal étudié, l'opérateur change la base de temps et passe à 2,0 µs/div. Il voit alors une sinusoïde dont la période s'étale sur environ 2,5 carreaux. Il change encore et passe à 1,0 µs/div. Cette fois la sinusoïde sur l'écran présente une période de 5 carreaux environ.

a) Quelles sont les deux nouvelles fréquences apparentes f_{app2} et f_{app3} du signal étudié ?
b) Quelles sont les valeurs f_{e2} et f_{e3} de la fréquence d'échantillonnage lors de ces deux observations ?
c) Compte tenu des 3 observations effectuées (une à la question 1°) et deux à la question 2°)), quelle est, environ, la véritable fréquence f_1 du signal étudié ?
d) Le critère de Nyquist-Shannon est-il vérifié dans chaque cas, sinon, dans le(s)quel(s) ?

3°) Lors de l'observation n°2, on passe à l'affichage spectral, grâce au mode FFT de l'appareil. Le spectre s'affiche alors entre $f = 0$ et $f = \frac{f_{e2}}{2}$.

a) La raie correspondant à la sinusoïde étudiée est-elle à sa juste place dans le spectre ?
b) Quel est le plus petit écart entre 2 raies successives lors de cette observation spectrale ? Peut-on, en observant ce spectre, sans changer les réglages, connaître la fréquence f_1 avec 4 chiffres significatifs ?

4°) On revient à l'observation n°1, en mode temporel (5,0 ms/div), et on passe à l'affichage spectral, grâce au mode FFT de l'appareil. Le spectre s'affiche alors entre $f = 0$ et $f = \frac{f_{e1}}{2}$.

La raie correspondant à la sinusoïde étudiée est-elle à sa juste place dans le spectre ? Si la réponse est négative, quel peut être le lien entre la fréquence apparente observée et la vraie fréquence du signal ?

5°) On veut réaliser un filtre numérique dont la fonction de transfert en notation opérationnelle est $H(p) = \frac{\tau p}{1 + \tau p}$, τ étant un réel positif.

a) A quoi ce type de filtre peut-il servir (c'est-à-dire quel type de filtre est-ce) ?
b) On note e_n les échantillons du signal d'entrée du filtre, et s_n les échantillons du signal de sortie. Si le nombre total d'échantillons est N_e, on a donc $n \in [1, N_e]$.
En notant T_e la période d'échantillonnage, et en utilisant la méthode d'Euler, établir la relation donnant s_{n+1} en fonction notamment de s_n, e_{n+1} et e_n.

Problème n°3 (facultatif) : Agreg interne 2005

On se propose d'étudier dans ce problème différents modes de transfert thermique dans une carte électronique, modélisée (figure 5) par un conducteur parallélépipédique d'épaisseur faible e, de longueur L, et de largeur a. On note µ sa masse volumique, λ sa conductivité thermique, et c sa capacité thermique massique.

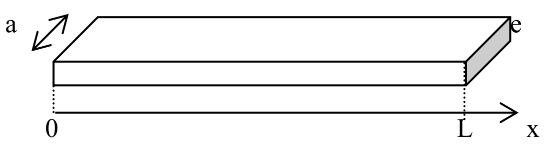


Figure 5

La longueur L est suffisamment grande pour que l'on adopte dans un premier temps une modélisation unidimensionnelle des transferts thermiques : **il n'y a pas de perte thermique par convection sur les surfaces latérales.**
On note donc $T(x,t)$ la température le long de la plaque à l'instant t. On néglige la dilatation.

1. Equation de la chaleur

Le vecteur densité de courant thermique suit ici la loi de Fourier : $\overrightarrow{j_Q}$ (x,t) $= -\lambda \, \overrightarrow{grad}$ T(x,t)

1.1. Déterminer l'unité S.I. de λ.

1.2. Effectuer un bilan d'énergie sur un système élémentaire contenu entre les abscisses x et $x + dx$ de la plaque, et en déduire une relation entre $\frac{\partial j_{Qx}}{\partial x}$ et $\frac{\partial T}{\partial t}$.

1.3. En déduire l'équation aux dérivées partielles qui régit $T(x.t)$, connue sous le nom d'équation de la chaleur : $D.\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$; D est la diffusivité thermique. Déterminer l'expression de D et son unité.

2. Contact avec deux sources de chaleur idéales

On suppose ici que la plaque conductrice est en contact à son extrémité $x = 0$ avec un thermostat de température constante et uniforme T_0 ; de même en $x = L$ avec un thermostat de température T_a . On se place de plus en régime permanent.

2.1. Déterminer la loi de température $T(x)$ le long de la plaque, et le flux thermique Φ à travers la plaque.

2.2. En développant clairement l'analogie thermo-électrique, définir et exprimer la résistance thermique R_{th} de la plaque. Donner son unité.

3. Transfert conducto-convectif

Une surface S à la température T, en contact avec de l'air à la température T_a échange par conducto-convection avec celui-ci une puissance thermique P_C (sortant algébriquement de la surface S) : $P_C = h.S.(T - T_a)$.

3.1 Quelle est l'unité de h ? Montrer que cet échange conducto-convectif est décrit par une résistance thermique de conducto-convection R_C dont on donnera l'expression.

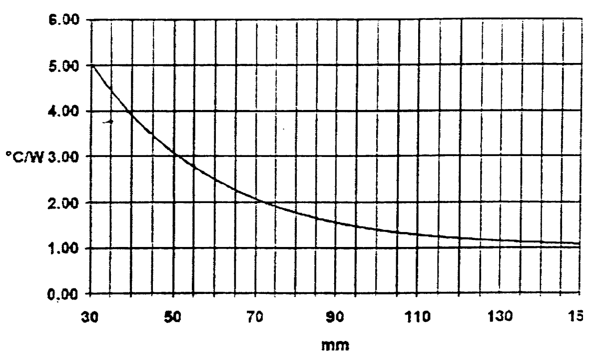
3.2. On reprend les mêmes hypothèses qu'en 2.) pour la carte électronique ($e << a$) et on tient compte de ces échanges conducto-convectifs supplémentaires sur la surface latérale, mais on suppose encore que $T(0) = T_0$ et $T(L) = T_a$.

- On pose $\delta^2 = \frac{\lambda e}{2h}$. Donner l'unité S.I. de δ.
- Déterminer l'équation différentielle vérifiée par $\theta(x) = [T(x) - T_a]$ en régime permanent.
- En déduire la nouvelle répartition de température $T(x)$ (à l'aide de L , δ, T_a et T_0) .
- Cas particulier si $L >> \delta$?

4. Application : comportement thermique d'un transistor de puissance

Afin d'optimiser les performances d'un transistor de puissance, il est important de maintenir sa température de fonctionnement dans des limites raisonnables. On choisit pour cela d'utiliser un radiateur, fixé au boîtier, afin d'augmenter les transferts thermiques avec l'air extérieur. Le but de cette question est de choisir le radiateur le plus adapté aux conditions d'utilisation. On note Φ le flux (ou puissance) thermique que doit dissiper le transistor de puissance en régime permanent. Le contact thermique entre le transistor et le radiateur n'étant pas parfait on note R la résistance thermique de cet interface transistor-radiateur. Le radiateur, métallique, est de température quasiment uniforme, T_R. On note R_{rad} la résistance thermique due aux échanges conducto-convectifs radiateur-air. Les températures de l'air ambiant et du transistor sont respectivement T_a et T (supposée uniforme).

Figure 7 (en abscisse : longueur en mm)



4.1. Déterminer l'expression de R_{rad} , qui permet d'évacuer en régime permanent le flux Φ (en fonction de R, T, T_a et Φ).

4.2. Le catalogue de composants d'un fournisseur donne la courbe suivante (figure 7) exprimant l'évolution de la résistance thermique (exprimée en °C.W^{-1}) des radiateurs disponibles en fonction de leur longueur (exprimée en mm). Déterminer la dimension utile du radiateur que l'on doit commander.

AN : $\Phi = 40$ W ; $T_a = 20$°C $T = 140$°C $R = 0{,}50$ °C.W^{-1}

5. Analyse en régime transitoire quasi-stationnaire

On tient compte maintenant des capacités thermiques respectives C et C_R du transistor et du radiateur.

5.1. Ecrire les équations différentielles qui régissent l'évolution de $T(t)$ et $T_R(t)$.

5.2. Justifier soigneusement que l'on puisse décrire le système thermique étudié par le circuit électrique équivalent de la figure 8 ; pour cela indiquer clairement les équivalents thermiques correspondants des divers éléments électriques introduits.

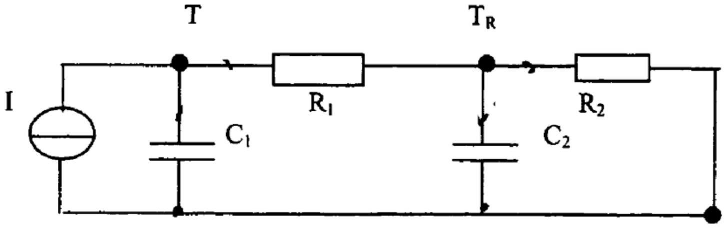


Figure 8

Dans la suite du problème on utilise la notation complexe.

5.3. Déterminer la fonction de transfert $\underline{H}(j\omega) = \frac{(T-T_a)}{\Phi}$

5.4. On se place dans l'approximation $R\, R_{rad}\, C C_R\, \omega^2 << 1$. En déduire l'ordre de grandeur de la constante de temps caractéristique de l'évolution temporelle de la température T(t) du transistor ;

C = 100 **J.K^{-1} ; C$_R$**= 200 J.K^{-1}.