

# DS4

**3h**

## **Consignes à lire avant de composer :**

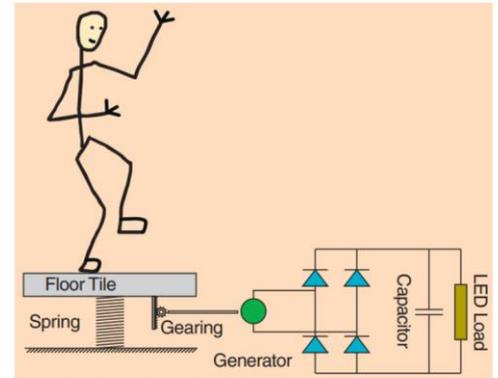
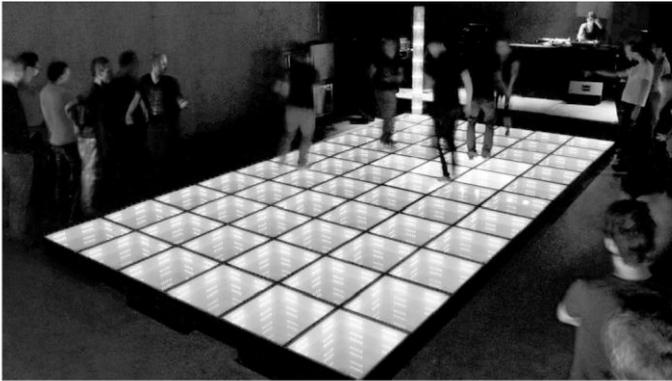
- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les quatre problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

**Problème 1 – physique**

**Problèmes 2, 3 et 4 – chimie**

## Problème 1 – Récupération de l'énergie de vibration

Les vibrations du sol, provoquées par les piétons, les véhicules ou le vent, peuvent fournir une énergie récupérable au moyen de dispositifs qui font l'objet de recherches récentes. Il existe par exemple des systèmes de dalles pour piétons qui produisent de l'énergie électrique, dalles qui sont disposées sur la chaussée ou, comme ici, sur une piste de danse (**document 1**). Ce problème se propose d'étudier la réponse mécanique de ce système.

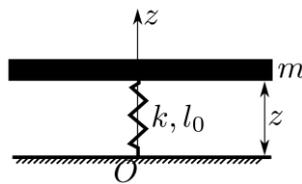


**Document 1** : exemple de dispositif de récupération d'énergie des vibrations du sol.  
D'après le fabricant, chaque dalle peut générer 35 W.

Source pour ce document et pour les valeurs exploitées dans l'énoncé : article "Power from the people" de DOI [10.1109/MIAS.2010.939649](https://doi.org/10.1109/MIAS.2010.939649).

### I.1 Étude en régime libre

En première approximation, le système est modélisé comme une masse  $m$  (qui comprend le danseur et la dalle support) posée sur un ressort et astreinte à se déplacer verticalement. C'est donc le système du **document 2** qui nous intéresse. On note  $k$  la raideur du ressort,  $l_0$ , sa longueur à vide. Le champ de pesanteur de norme  $g$  est dirigé vers le bas du **document 2**.

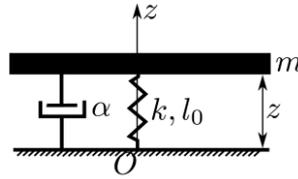


**Document 2** : modèle simplifié du système réel

1. En raisonnant sur le système du **document 2** et à l'aide d'un bilan des forces, établir l'expression de la position d'équilibre  $z_e$  de la masse, en fonction de  $k$ ,  $l_0$ ,  $m$  et  $g$ .
2. Établir ensuite l'équation différentielle suivie par  $Z(t) = z(t) - z_e$  lorsque le système est mis en mouvement. L'équation différentielle sera notamment écrite en fonction de  $k$  et  $m$ .
3. Donner l'expression générale des solutions de cette équation, sans déterminer la ou les constantes d'intégration.

On constate expérimentalement que les oscillations sont amorties. Pour rendre compte de ceci, il est nécessaire d'ajouter au modèle du **document 2** un amortissement. On obtient alors le modèle

du **document 3**. L'amortisseur exerce sur la masse une force  $\vec{F} = -\alpha\vec{v}$  avec  $\vec{v}$  le vecteur vitesse de la masse et  $\alpha$  une constante positive.



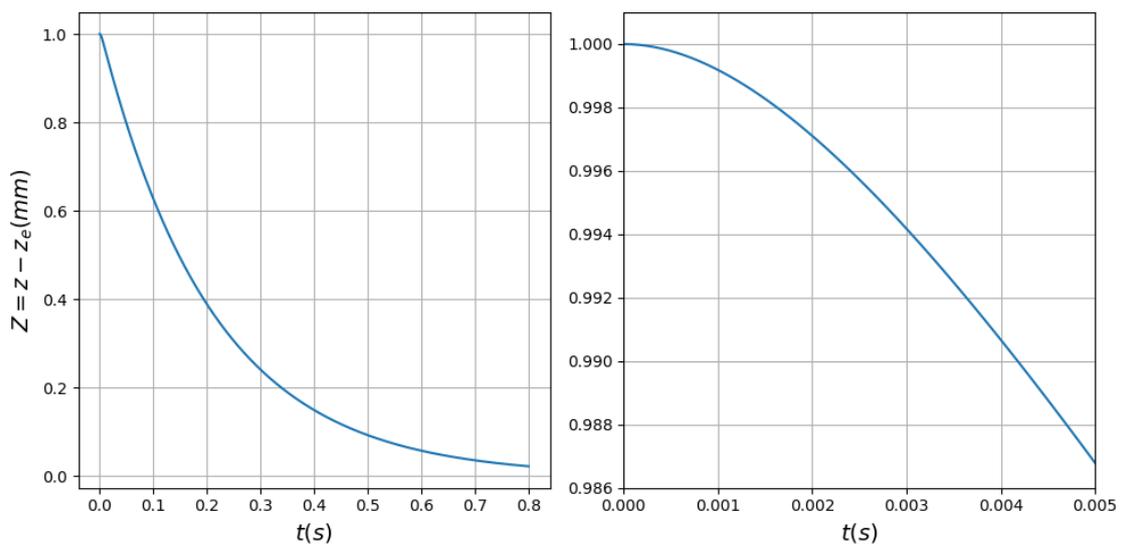
**Document 3** : modèle simplifié du système réel qui prend en compte l'amortissement

4. En raisonnant sur le système du **document 3**, établir l'équation différentielle suivie par  $Z(t) = z(t) - z_e$ . L'équation différentielle sera notamment écrite en fonction de  $k$ ,  $m$  et  $\alpha$ .
5. Exprimer alors la pulsation propre  $\omega_0$  et le facteur de qualité  $Q$  de ce système en fonction de  $k$ ,  $m$  et  $\alpha$ .
6. Rappeler les noms des trois régimes possibles pour les solutions de ce type d'équation différentielle du second ordre, et indiquer les valeurs du facteur de qualité  $Q$  qui correspondent à chaque régime. D'après le tableau de valeurs numériques ci-dessous, dans quel régime est-on ?

Tableau des paramètres retenus par le constructeur, et valeurs déduites pour quelques grandeurs :

$m$	$k$	$\alpha$	$\omega_0$	$Q$	$z_e - l_0$	$T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$	$f_0 = \frac{1}{T_0}$
80 kg	$1,5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	$3,0 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$43 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	0,11	-5 mm	0,15 s	6,9 Hz

7. Le **document 4** ci-dessous montre le tracé de  $Z(t) = z(t) - z_e$ . En déduire les conditions initiales qui ont été choisies pour ce tracé.



**Document 3** : tracé de  $Z(t) = z(t) - z_e$  en fonction du temps (à gauche) et zoom aux temps courts (à droite).

8. Les courbes du **document 3** ont été tracées avec le langage de programmation Python. L'équation différentielle devient alors :  $\ddot{Z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{Z} + \omega_0^2 Z = 0$ . La méthode repose sur l'utilisation de la commande `odeint` de la bibliothèque `scipy.integrate`. On rappelle que `odeint(f, Y0, t)` résout l'équation différentielle  $dY/dt = f(Y,t)$  où  $Y0$  est la condition initiale et  $t$  un tableau contenant les valeurs du temps choisies pour la résolution. Une partie du script est donnée ci-dessous. Compléter la ligne 17 du script.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.integrate import odeint
4
5 t0,tmax=0,0.8#s
6 N=10000
7 t=np.linspace(t0,tmax,N)
8
9 g=9.8 #m/s^2
10 w0=43 #rad.s-1
11 Q=0.11
12 Z0=0.001 #m
13
14 def F(y,t):
15     Z=y[0]
16     Zprim=y[1]
17     return np.array([
18
19 y0=[Z0,0]
20 solution=odeint(F,y0,t)
21 Z=solution[:,0]

```

## I.2 Étude en régime sinusoïdal forcé

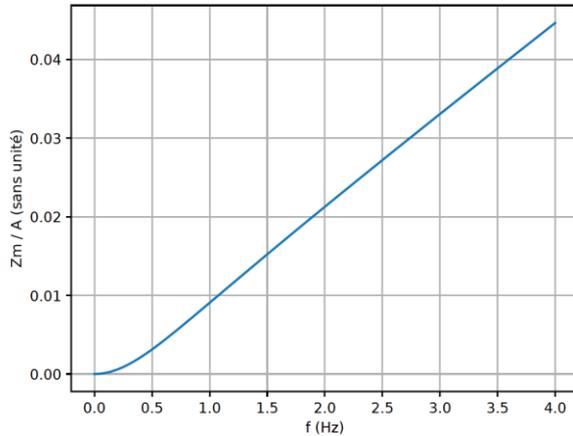
Dans la pratique, le système est mis en mouvement par le danseur qui, debout sur la dalle, bouge de haut en bas. Il est alors nécessaire d'étudier la réponse du système en régime sinusoïdal forcé. On prend la hauteur d'équilibre de la dalle comme origine, on a donc désormais  $z_e = 0 \Rightarrow Z = z$ .

- On note  $z_d(t) = A \cos(\omega t)$  la hauteur du centre de masse du danseur (à une constante additive près). Le facteur  $A$  est positif.
- On étudie le régime sinusoïdal forcé où la position de la dalle, repérée par rapport à sa position d'équilibre, est de la forme  $z(t) = Z_m \cos(\omega t + \varphi)$  avec  $Z_m > 0$ .
- On utilise la représentation complexe :  $z_d(t)$  est représenté par  $\underline{z}_d(t) = A e^{j\omega t}$ , et  $z(t)$  est représenté par  $\underline{z}(t) = \underline{Z}_m e^{j\omega t}$  avec  $\underline{Z}_m = Z_m e^{j\varphi}$ .
- On admet qu'une démarche similaire à celle de l'étude en régime libre, mène à l'équation du mouvement suivante :

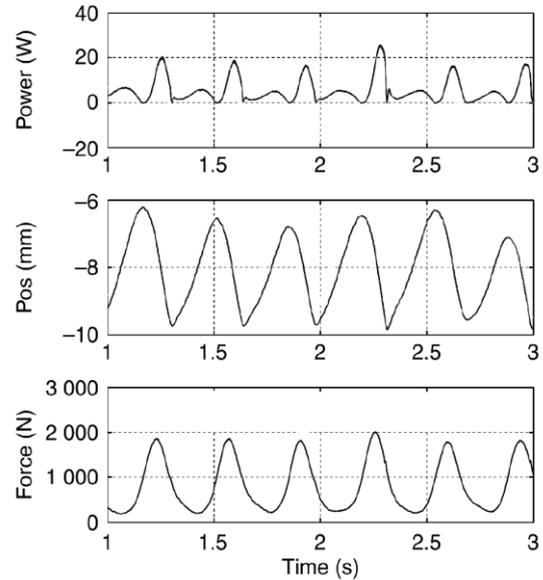
$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = -\mu \ddot{z}_d$$

avec les mêmes valeurs numériques que dans le tableau précédent pour  $\omega_0$  et  $Q$ , et avec  $\mu$  une constante donnée par  $\mu = \frac{(\text{masse du danseur})}{m} = 0,75$ .

9. À partir de cette équation, établir l'expression de l'amplitude complexe  $Z_m$  en fonction de  $\omega$ ,  $\omega_0$ ,  $Q$ ,  $\mu$  et  $A$ .
10. En déduire une expression de l'amplitude  $Z_m$  en fonction des mêmes paramètres.
11. Donner l'expression de la limite de  $Z_m$  à basse fréquence. Faire de même à haute fréquence.



**Document 5** : tracé de  $Z_m/A$  en fonction de la fréquence, à basse fréquence, à partir de l'expression établie dans cette sous-partie.



**Document 6** : expérience réelle avec un danseur sur la dalle (document fourni par le constructeur). De bas en haut : enregistrement de la force produite par le danseur sur la dalle, de la position  $z(t)$  de la dalle par rapport au sol (par rapport à une origine arbitraire) et de la puissance électrique produite en sortie du dispositif.

On s'intéresse maintenant à une confrontation entre notre modèle et un enregistrement en situation réelle. En exploitant les **documents 5 et 6** :

12. Proposer une estimation de la valeur de la fréquence  $f$  d'excitation, ainsi que de la valeur de  $Z_m$  à cette fréquence.
13. En déduire une estimation de la valeur de l'amplitude  $A$  des mouvements du danseur.
14. D'autre part, sachant que la force exercée par le danseur sur la dalle s'écrit  $F = -(masse\ du\ danseur) \times \ddot{z}_d$ , estimez l'amplitude de cette force. Cette amplitude est-elle du même ordre de grandeur que celle mesurée par le constructeur dans le **document 6** ?

## Problème 2 – étude et revalorisation de batteries

### Données

Constante de Faraday :  $1 F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

A  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\frac{RT}{F} \cdot \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$

Potentiels standard à pH 0 et 298 K :  $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}) : E^\circ_1 = 0,00 \text{ V}$       $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell) : E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$

Masses molaires atomiques :  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$       $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$       $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Densité de l'acide formique par rapport à l'eau :  $d = 1,22$

Masse volumique de l'eau liquide :  $\mu_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Composition de l'air : 20 % de  $\text{N}_2(\text{g})$  et 80 % de  $\text{O}_2(\text{g})$

Le sujet s'intéresse d'abord à l'utilisation de carburants alternatifs utilisés en particulier dans des piles à combustible puis à la revalorisation des accumulateurs d'ancienne génération contenant du plomb. Les trois parties sont indépendantes.

### Partie A : étude d'une pile à hydrogène

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction qui produit de l'eau. Les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène présent dans l'air. Pour mettre en œuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane perméable aux cations et jouant le rôle d'électrolyte. La réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur dont on ne mentionnera plus la présence par la suite. La pile débite dans une charge résistive modélisée par une résistance  $R$ . Les gaz (dihydrogène et air) sont introduits à une pression de 1 bar et à 298 K.

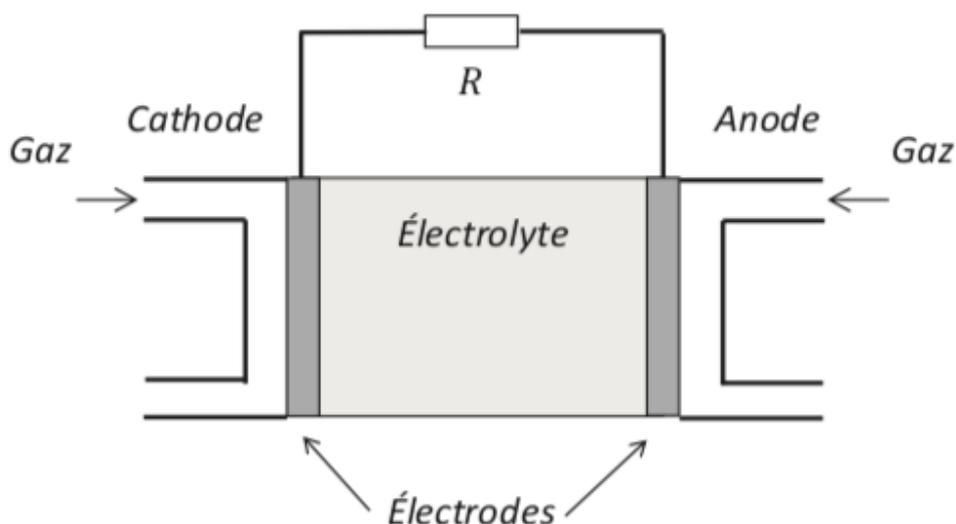


Figure 1 : schéma de la pile à hydrogène

15. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite. Vérifier, en donnant la valeur numérique de la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  à 298 K que cette transformation peut être considérée comme quantitative.
16. Recopier puis compléter le schéma de la pile à hydrogène figure 1 en repérant les espèces en présence à l'anode et à la cathode. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique et le sens de circulation de tous les porteurs de charges. Indiquer les polarités des électrodes.
17. Expliquer l'utilité de l'électrolyte.
18. Exprimer puis calculer la fem de cette pile dans les conditions de fonctionnement décrites.

On estime à 500 moles la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture sur une distance de 100 kilomètres.

19. Déterminer la charge électrique  $Q$  nécessaire pour parcourir 100 kilomètres ?

En réalité, la pile à hydrogène est constituée de 256 cellules câblées en série, délivrant une tension de 0,7 V chacune. Elle développe par ailleurs une puissance totale de 20 kW.

20. Déterminer l'intensité traversée par la pile puis déterminer le temps nécessaire pour parcourir la distance désirée de 100 kilomètres.

### Partie B : étude d'une pile à l'acide formique

Des études s'intéressent à l'acide méthanoïque comme carburant potentiel pour des piles à combustible. L'acide méthanoïque de formule  $HCOOH$  est naturellement secrété par des fourmis, d'où son nom usuel d'acide formique.

21. Pour une solution aqueuse d'acide formique de concentration initiale  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la mesure du pH à l'équilibre donne  $\text{pH} = 2,9$ . D'après ces données, déterminer si l'acide formique est un acide faible ou un acide fort en justifiant votre raisonnement.

Le candidat pourra se référer au **document 1**, d'après le communiqué de presse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010.

#### Document 1 – De l'acide formique au dihydrogène

Les laboratoires sont parvenus à synthétiser du dihydrogène à partir d'acide formique. Celui-ci, en présence d'un catalyseur retourne en effet de manière totale à l'état de  $CO_2$  et de dihydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un des avantages est d'éviter le stockage du dihydrogène gazeux pur sous pression dans une lourde bouteille, l'acide formique étant une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Par ailleurs, presque le double d'énergie peut être ainsi stocké. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène contre à peine 28 grammes pour un même volume de dihydrogène pur pressurisé à 350 bars.

22. Établir l'équation de réaction modélisant la formation du dihydrogène à partir de l'acide formique. Justifier l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène » est vérifiée.

### Partie C : revalorisation des batteries au plomb

Une batterie au plomb est un accumulateur électrochimique dont les électrodes sont à base de plomb et l'électrolyte est un mélange d'eau et d'acide sulfurique. Elles sont lourdes et volumineuses et insuffisamment recyclées.

Le plomb peut être récupéré et refondu pour former des alliages. On se propose d'étudier le diagramme binaire isobare de l'alliage plomb / arsenic présenté figure 2.

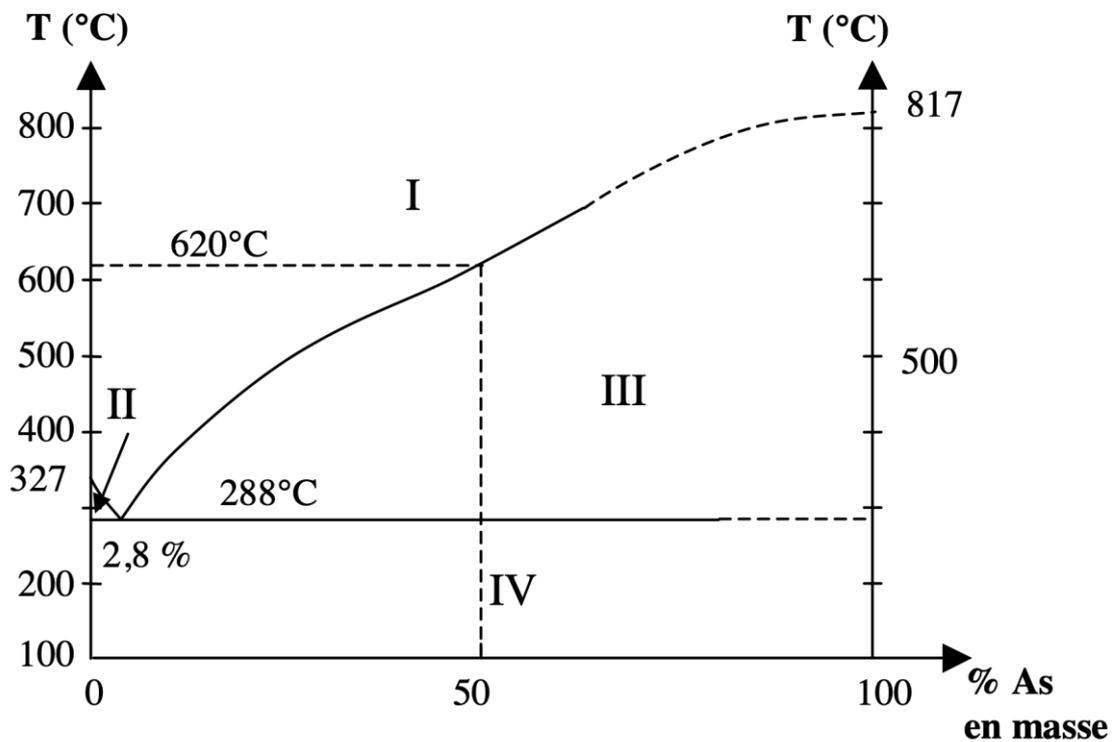


Figure 2 : Diagramme isobare d'équilibre liquide / solide du mélange binaire arsenic / plomb

23. Attribuer les espèces physico-chimiques (formule chimique et état physique) aux domaines I à IV du diagramme binaire présenté figure 2. Préciser, pour chaque domaine, le nombre de phases.
24. Comment nomme-t-on l'alliage contenant 2,8 % d'arsenic en masse ? Quelle est sa particularité ?
25. Tracer schématiquement la courbe de refroidissement correspondant au mélange liquide contenant 50 % en masse d'arsenic. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe. Déterminer la variance ainsi que le nombre de degrés de liberté réel du système pour chaque portion de droite en détaillant le calcul.
26. Le mélange liquide contenant 50 % en masse d'arsenic est porté à 500 °C. Il pèse 100 g. Calculer la masse de matière de chaque espèce physico-chimique contenue dans le système.

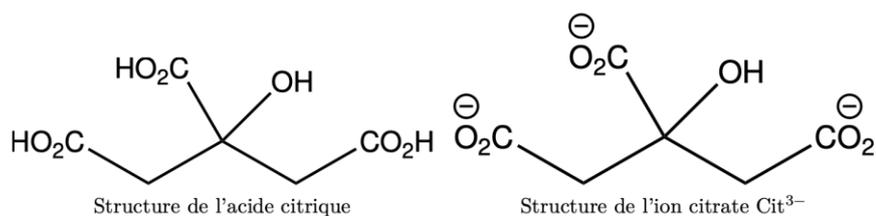
### Problème 3 – titrage de l'ibuprofène dans un comprimé commercial

#### Données :

Masse molaire de l'ibuprofène :  $M = 206,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

En solution aqueuse à 298 K :

- Constante d'acidité de l'ibuprofène RCOOH :  $\text{pK}_a = 4,4$
- Constante d'acidité de l'acide citrique (représenté ci-dessous) :  $\text{pK}_a = 2,2 ; 7,2 ; 12,3$



- Constante d'acidité de l'acide stéarique :  $\text{pK}_a = 4,8$
- Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14$

Ce problème porte sur un contrôle qualité d'un comprimé commercial d'ibuprofène. La description complète de la composition de l'excipient du comprimé commercial d'ibuprofène est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé.

Les autres substances sont :

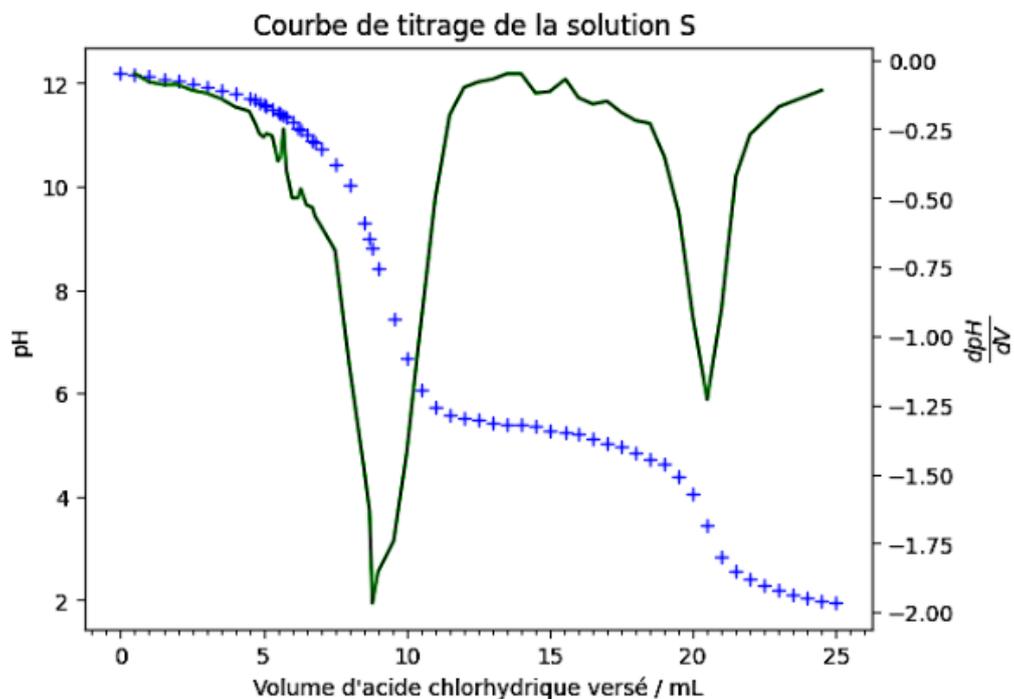
- acide stéarique, silice colloïdale anhydre, croscarmellose sodique, citrate de sodium, laurylsulfate de sodium ;
- enrobage : gomme arabique, talc, carmellose sodique, saccharose, macrogol 6000, dioxyde de titane (E171) ;
- encre d'impression rouge : gomme laque (Shellac), oxyde de fer rouge (E172), propylène glycol (E1520), siméthicone. »

Dans l'optique de vérifier la conformité de la notice, un expérimentateur souhaite estimer la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé et l'incertitude-type associée. Le protocole<sup>1</sup> mis en œuvre est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit un comprimé d'ibuprofène ainsi que de la soude en excès. Après agitation vigoureuse durant 15 minutes, le comprimé est dissous puis le contenu de l'erlenmeyer filtré à l'aide d'un dispositif de type Büchner. La solution obtenue est transférée dans un bécher de 200 mL. La fiole à vide est soigneusement rincée avec de l'eau distillée, l'eau de rinçage étant ensuite additionnée à la solution précédente. Soit (S) la solution contenue dans le bécher. On suit par pH-métrie le titrage de la solution (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

<sup>1</sup> D'après Bayle, J. P. (2008). 400 manipulations commentées de chimie organique. Ellipses.

La courbe de titrage et sa dérivée première sont données sur la figure 3.



**Figure 3 :** Courbe de titrage pH-métrique de la solution (S) par l'acide chlorhydrique (en +++ ) et dérivée première (en trait plein)

27. Indiquer l'intérêt de filtrer la solution à titrer avant le titrage.
28. Dresser un diagramme de prédominance de l'ibuprofène.
29. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'ibuprofène et la soude lors de la dissolution du comprimé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K et conclure.
30. En supposant que les autres substances contenues dans le comprimé ne présentent pas de réactivité acido-basique, donner les réactions support du titrage. Justifier le nombre de sauts observé sur la courbe de titrage pH-métrique présentée figure 3. Préciser les intervalles de volume de titrant sur lesquels elles se déroulent.

Par une analyse de sa procédure, l'expérimentateur est amené à considérer les données suivantes :

- précision des solutions fournies par les techniciens : 1 % ;
- indication sur la burette graduée :  $\pm 0,03$  mL (demi-étendue) ;
- demi-étendue associée aux volumes équivalents estimée à  $\pm 0,05$  mL ;
- la variabilité des différentes grandeurs est simulée à l'aide d'une loi uniforme.

En s'appuyant sur ces indications et sur le recueil de données expérimentales, l'expérimentateur estime l'incertitude-type sur la masse en ibuprofène en mettant à l'épreuve une simulation de type Monte-Carlo codée en langage Python™.

Lors de l'exécution du script de la figure 4, la console renvoie :  $u_m = 0.0019126$  g.

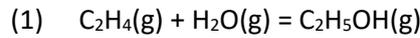
```
1 #Importation des bibliothèques
2 import numpy as np          #pour faire des calculs
3 import numpy.random as rd   #sous-module de numpy pour générer des nombres aléatoires
4
5 import matplotlib.pyplot as plt #pour tracer divers graphiques
6
7 #Données du problème et résultats expérimentaux supposés définis
8 Ve1 = "A COMPLETER"        # volume équivalent 1 en L
9 Ve2 = "A COMPLETER"        # volume équivalent 2 en L
10 C = 0.100                  #concentration de la solution d'acide chlorhydrique en mol/L
11 M = 206.27                 #masse molaire de l'ibuprofène en g/mol
12
13 u_Ve = "A COMPLETER"       #demi-étendue sur la lecture d'un volume équivalent en L
14 u_C = "A COMPLETER"       #demi-étendue sur la concentration de la solution d'acide chlorhydrique en mol/L
15
16
17 #Simulation Monte-Carlo
18 N = 100000                 #nombre de simulations
19 Ve1_sim = rd.uniform(Ve1,u_Ve,N) #valeurs simulées de Ve1 en L
20 Ve2_sim = rd.uniform(Ve2,u_Ve,N) #valeurs simulées de Ve2 en L
21 C_sim = rd.uniform(C,u_C,N)     #valeurs simulées de C en mol/L
22
23 m_sim = "A COMPLETER"       #valeurs simulées de la masse d'ibuprofène en g
24 u_m = np.std(m_sim, ddof=1)
25 print('u_m =', u_m, 'g')
```

**Figure 4** : script de la simulation Monte Carlo écrit en langage Python™

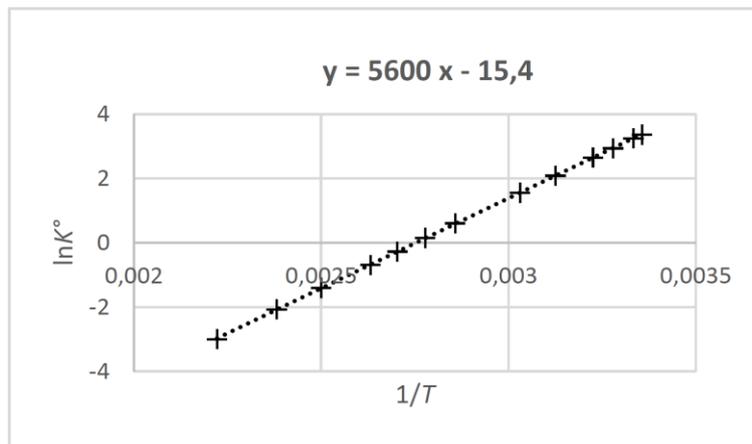
31. Compléter les lignes 8, 9, 13, 14 et 23 du script de la figure 4.
32. Donner la valeur numérique de la masse d'ibuprofène déterminée par titrage munie de son incertitude-type.
33. Évaluer, en calculant l'écart normalisé, la compatibilité du résultat de la mesure de la masse d'ibuprofène avec l'indication figurant dans la notice. Proposer une explication quant au résultat trouvé.

## Problème 4 – Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être produit à partir d'éthène gazeux mis en présence de vapeur d'eau, en catalyse acide. Cette transformation peut être modélisée par la réaction d'équation :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée  $K^\circ$ . On a représenté ci-dessous (Figure 1) l'évolution de  $\ln(K^\circ)$  en fonction de  $1/T$ , où  $T$  est la température en K.



**Figure 1 :** Évolution de  $\ln(K^\circ)$  en fonction de  $1/T$ , où  $T$  est la température en K. Une régression linéaire est proposée dont l'équation figure au-dessus du graphique

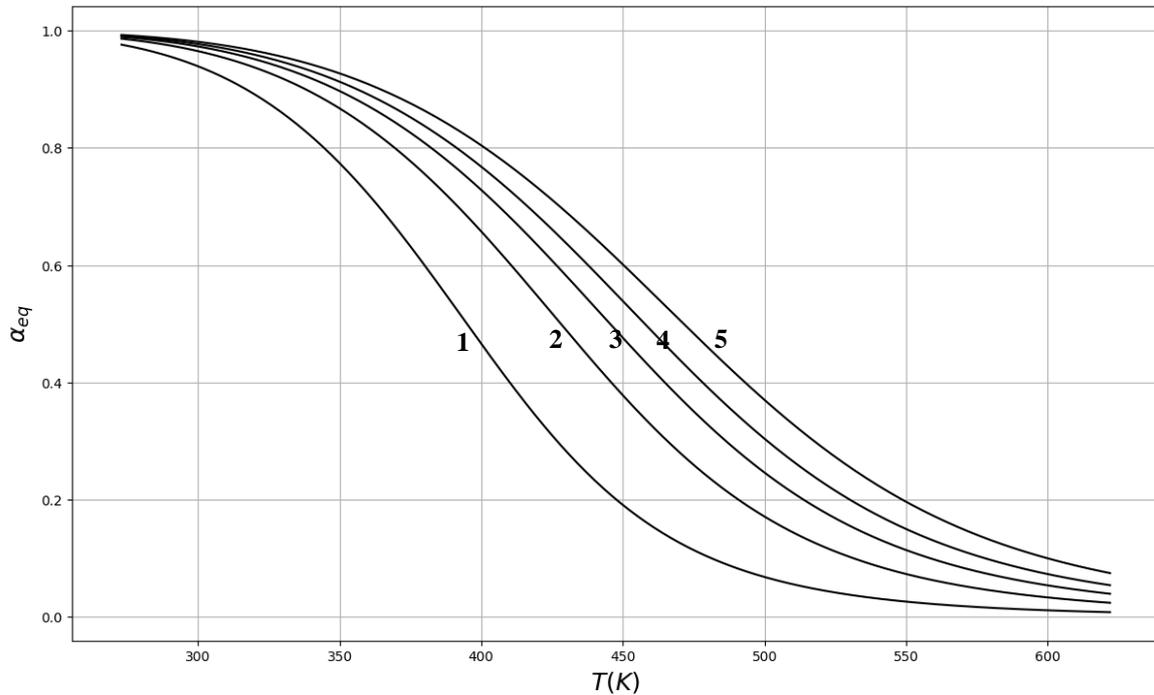
34. Déterminer le nombre de degré de liberté d'un système, siège de la réaction (1) pour lequel un état d'équilibre est atteint.
35. Indiquer ce que devient cette valeur si les réactifs  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sont initialement introduits seuls dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques, sans autre composé présent initialement.
36. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction (1) à partir du document 1. Vous explicitez votre démarche. On prendra  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter les signes de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction (1).

On considère le système à l'équilibre siège de la réaction (1) à une température  $T_0$  et à 70 bars. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On définit le taux d'avancement  $\alpha$  de la réaction comme le rapport de la quantité (en mol) d'éthanol formé par la quantité initiale (en mol) d'éthène.

37. Établir l'expression de la constante  $K^\circ$  en fonction du taux d'avancement à l'équilibre. A la température  $T_0$  d'étude, le taux d'avancement à l'équilibre vaut 22 %. Donner alors la valeur numérique de la constante  $K^\circ(T_0)$ .
38. Déterminer la valeur numérique de la température  $T_0$  à laquelle a été réalisée l'étude.
39. Si l'on désire améliorer le rendement en éthanol, a-t-on intérêt à réaliser cette transformation à haute ou à basse température ? A haute ou basse pression ? Justifier vos réponses à l'aide

d'un raisonnement argumenté.

On envisage un système, siège de la réaction (1), pour lequel un état d'équilibre est atteint. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. On donne ci-dessous l'évolution du taux d'avancement à l'état d'équilibre en fonction de la température pour un domaine de température [273 K – 623 K] et pour une pression totale égale à 10, 30, 50, 70 et 100 bars (Figure 2).



**Figure 2** : évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour une pression totale égale à 10, 30, 50, 70 et 100 bars

- 40.** Attribuer chacune des courbes (numérotées de 1 à 5) aux pressions totales d'étude 10, 30, 50, 70 et 100 bars. Justifier votre réponse. Commenter l'allure générale de l'évolution du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour une pression donnée.

**Fin du sujet**