

CONCOURS COMMUN 1998

DES ECOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Epreuve de Physique et Chimie
(toutes filières)

Mardi 19 mai 1998 de 08h00 à 12h00

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 12 pages numérotées 1/12, 2/12, ... 12/12.

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

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette correspondant à l'épreuve et figurant sur leur convocation.

Instructions spécifiques à l'épreuve de Physique et Chimie :

Toute application numérique qui ne comportera pas d'unité, ne donnera pas lieu à attribution de points.

PROBLEME DE CHIMIE

Autour du soufre

Le problème comporte trois parties indépendantes :

La partie **I** porte sur l'architecture de la matière ;

La partie **II** porte sur la thermodynamique chimique ;

La partie **III** porte sur les solutions aqueuses et la cinétique.

Données à $T = 298 \text{ K}$:

* Eléments :

O $Z = 8$ $M = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

S $Z = 16$ $M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$

Zn $Z = 30$ $M = 64 \text{ g.mol}^{-1}$

* Nombre d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

* On note :

C_p° : capacité thermique molaire standard

$\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation molaire

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-297		-396	
$C_p^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	39,9	29,4	50,7	29,1

* $\text{H}_2\text{S/HS}^-$ $\text{pK}_1 = 7$
 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ $\text{pK}_2 = 13$

* $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ $E^\circ_1 = 2,01 \text{ V}$
 I_2/I^- $E^\circ_2 = 0,62 \text{ V}$
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_3 = 0,77 \text{ V}$

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

I - ARCHITECTURE DE LA MATIERE

I-1 : Donner la structure électronique de l'oxygène et du soufre.
Comparer leur électronégativité.

I-2 : Ecrire la formule de Lewis, prévoir la géométrie et représenter les espèces suivantes :
 H_2S , SO_2 , SO_3 .
On donnera une valeur approximative des angles entre liaisons.

I-3 : Pour chacune des molécules précédentes, discuter l'existence d'un moment dipolaire.
Préciser son orientation sur un schéma .

II-THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Une étape importante de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par l'oxygène de l'air. Cette réaction se fait vers $T = 700 \text{ K}$ sous une pression de 1 bar .

II-1 : Ecrire la réaction rapportée à une mole de dioxygène.

II-2 : Calculer à $T = 298 \text{ K}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ (298)$.
Calculer à $T = 700 \text{ K}$, $\Delta_r H^\circ (700)$.
Quelle remarque peut-on faire ?

II-3 : On part de 10 moles de SO_2 , 10 moles de O_2 , 40 moles de N_2 .
A $T = 700 \text{ K}$ on obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 .

II-3-1 : Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

II-3-2 : En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur adiabatique, déterminer la température finale du système.

III - SOLUTIONS AQUEUSES - CINETIQUE

On considère ici des solutions aqueuses à $T = 298 \text{ K}$; à cette température , le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 10^{-14}$.

III-1 : L'acide sulfhydrique H_2S est un diacide.

III-1-1 : Donner le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

III-1-2 : On dissout 0,1 mol de H_2S dans 2 litres d'eau. A l'équilibre, le pH vaut 4,2. Calculer, à l'équilibre, la concentration des différentes espèces présentes en solution. Expliquer en quelques lignes le principe d'une mesure de pH.

III-2 : Le persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui peut être réduit en sulfate SO_4^{2-} .

III-2-1 : Sur un même diagramme, faire apparaître les domaines de prédominance des espèces $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} , I_2 et I^- en fonction du potentiel de la solution, et commenter.

III-2-2 : Ecrire la réaction qui se produit entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

Calculer sa constante d'équilibre.

Cette réaction peut-elle servir pour effectuer un dosage ?

III-2-3 : Dans un bécher, on introduit $v_0 = 50$ mL d'une solution d'iodure de concentration c_0 inconnue.

On titre par une solution de persulfate de concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence se produit pour un volume $v_1 = 10$ mL.

Calculer la concentration c_0 .

Décrire une méthode permettant de déterminer le volume v_1 à l'équivalence et faire un schéma du dispositif expérimental.

III-3 : La réaction du **III-2-2** est une réaction lente dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode qu'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale V_0 de cette réaction. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit :

n° de l'expérience	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{I}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	V_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$

III-3-1 : Déterminer l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et l'ordre partiel par rapport à I^- . Calculer la constante de vitesse k de cette réaction.

III-3-2 : On part des concentrations initiales de l'expérience 4.

Déterminer l'évolution de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps.

Que vaut le temps de demi-réaction ?

III-3-3 : On peut augmenter la vitesse de réaction en introduisant des ions Fe^{2+} dans la solution. Il se produit alors; un mécanisme en deux étapes dont le bilan redonne la réaction déterminée au **III-2-2**.

Représenter le diagramme de prédominance des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} et celui

des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^2 , I^- .
En déduire les deux étapes de ce mécanisme.
Quel est le rôle de Fe^{2+} ?

PROBLEME DE PHYSIQUE

Le problème comporte cinq parties indépendantes:

Les parties **I** et **II** portent sur la thermodynamique ;
Les parties **III** et **IV** portent sur l'électrocinétique ;
La partie **V** porte sur la mécanique.

L'ensemble étudie quelques problèmes posés par la climatisation d'un local destiné à recevoir du public.

I - EVALUATION DE LA PUISSANCE DE L'INSTALLATION

Le local a un volume $V = 300 \text{ m}^3$, on souhaite y maintenir une température $t_1 = 20^\circ\text{C}$ (293 K). L'étude est réalisée dans des conditions extrêmes où l'air extérieur est à la température $t_2 = 40^\circ\text{C}$. La pression de l'air est la même à l'intérieur et à l'extérieur du local, soit $P_0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

I-1 : Ventilation : on fixe généralement le taux de renouvellement égal à 1, c'est à dire qu'en une heure, il faut renouveler en totalité l'air de la pièce.

I-1-1 : Calculer la masse d'air qui doit pénétrer en une heure dans le local.
On supposera que l'air est un gaz parfait, de masse molaire $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

I-1-2 : Calculer le transfert thermique Q reçu par cette masse d'air pour passer de la température t_2 à la température t_1 . En déduire la puissance thermique correspondante (transfert thermique par unité de temps).
On donne la capacité thermique massique à pression constante de l'air:
 $c_p = 1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

I-2 : Fuites thermiques : l'air du local étant à 20°C , l'air extérieur à 40°C , on constate qu'en l'absence de climatisation et de ventilation, la température du local passe à 21°C en 10 minutes. Par un calcul simple; donner un ordre de grandeur de la puissance thermique correspondant aux fuites thermiques.

I-3 : Bilan : quelle doit être la puissance thermique extraite par le système de climatisation ?

Dans la suite, on prendra cette puissance égale à $p_{TH} = 3 \text{ kW}$.

II - SYSTEME DE REFROIDISSEMENT

On envisage une machine frigorifique à gaz parfait dont on donne le schéma de principe sur la *Figure 1*.

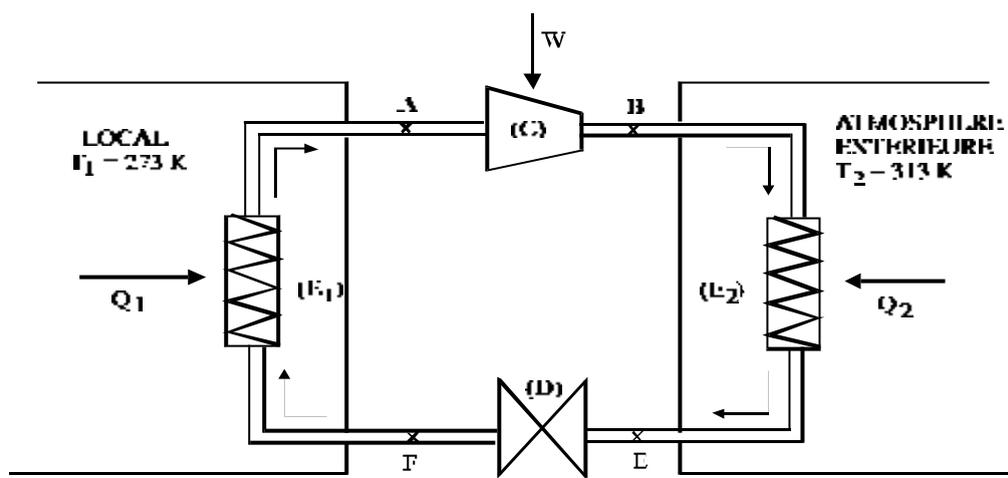


Figure 1

Le fluide qui décrit le cycle est de l'hélium pour lequel : $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ et $M = 4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le fluide traverse successivement :

- un COMPRESSEUR (C) où le fluide subit une compression adiabatique réversible qui l'amène de A (T_1, P_1) à B (T_3, P_2).
- un ECHANGEUR (E_2) où le transfert thermique entre le fluide et la source chaude est Q_2 , ce qui amène le fluide au point E (T_2, P_2).
- un DÉTENDEUR (D) où le fluide se détend de façon adiabatique réversible, ce qui l'amène en F (T_4, P_1).
- un ECHANGEUR (E_1) où le transfert thermique entre le fluide et la source froide est Q_1 , ce qui ramène le fluide au point A (T_1, P_1).

On donne : $T_1 = 293 \text{ K}$ $T_2 = 313 \text{ K}$ $P_1 = 2 \text{ bar}$ $P_2 = 3 \text{ bar}$.

Tous les calculs sont rapportés à 1 kg d'hélium.

II- 1 : Calculer pour l'hélium la capacité thermique massique c_p .

II-2 : Calculer les températures T_3 et T_4 .

II-3 : Calculer les volumes massiques v_A, v_B, v_E et v_F .

II-4 : Donner l'allure du diagramme du cycle en coordonnées (P , v) . On fera apparaître les isothermes T₁ et T₂. Préciser le sens de parcours du cycle et conclure

II-5 : Calculer les transferts thermiques Q₁ et Q₂ reçus par l'hélium lors de la traversée des échangeurs E₁ et E₂. En déduire le travail W reçu par l'hélium lors de la traversée du compresseur.

II-6 : Définir et calculer l'efficacité de l'installation .

II-7 : Calculer la masse d'hélium qui doit, par seconde, décrire le cycle afin d'obtenir la puissance nécessaire au refroidissement du local, soit p_{TH} = 3 kW.

II-8 : Calculer la puissance minimale du moteur qui actionne le compresseur.

III - REGULATION AUTOMATIQUE

En pratique, le système de refroidissement ne fonctionne pas en permanence. Un système de régulation met la climatisation en marche en fonction des besoins. On étudie ici deux montages électriques, permettant de réaliser cette fonction.

III-1 : Le capteur de température est une résistance de type CTN (Coefficient de Température Négatif)

dont la résistance R(T) est de la forme : $R(T) = R_0 \exp\left(\frac{a}{T}\right)$ où T est la température en kelvin .

Quand on passe de 0°C (273K) à 50°C la résistance varie de 5000 Ω à 100 Ω.

Calculer R₀ et a.

Calculer R pour T = 293 K.

Tous les montages qui suivent font intervenir un relais (K) qui commande la climatisation. La résistance propre du relais est R_K = 100 Ω . La plage d'enclenchement du relais est comprise entre 1,5 V et 3 V. Cela signifie que :

- si la tension U_K aux bornes du relais est inférieure à 1,5 V, alors le relais est ouvert et la climatisation arrêtée ;
- si la tension U_K est supérieure à 3 V alors le relais est fermé et la climatisation fonctionne ;
- entre 1,5 V et 3 V la fermeture peut se produire de façon aléatoire.

III-2 : On envisage le montage de la *Figure 2* où la résistance R(T) est à la température du local.

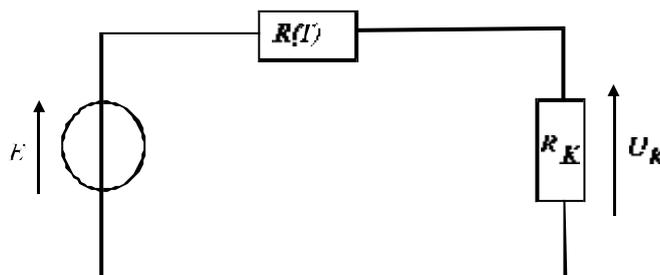


Figure 2

III-2-1 : Comment appelle-t-on ce type de montage ?

III-2-2 : Calculer E pour que la tension U_K soit égale à 2,25 V lorsque $T = 293$ K.
Expliquer le choix de 2,25 V.

III-2-3 : Calculer les températures $T_{(1,5V)}$ et $T_{(3V)}$ correspondant aux tensions $U_K = 1,5$ V et 3 V.
Décrire le comportement du système de climatisation .
Commenter.

Pour améliorer le système de régulation on peut utiliser un montage électronique comportant un transistor.
Le traitement des questions qui suivent ne suppose aucune connaissance préalable sur le transistor.
Le transistor schématisé sur la *Figure 3* est un composant électronique à 3 bornes :
B (base), E (émetteur), C (collecteur.).

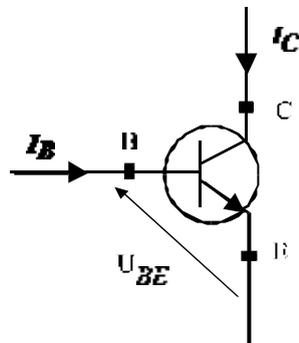


Figure 3

En fonctionnement normal le transistor impose les relations :

$$U_{BE} = 0,6 \text{ V} \quad I_C = \beta I_B \quad \text{avec} \quad \beta = 100$$

III-3 : On réalise alors le montage de la *Figure 4* qui est équivalent à celui de la *Figure 5* en ce qui concerne le fonctionnement du relais.

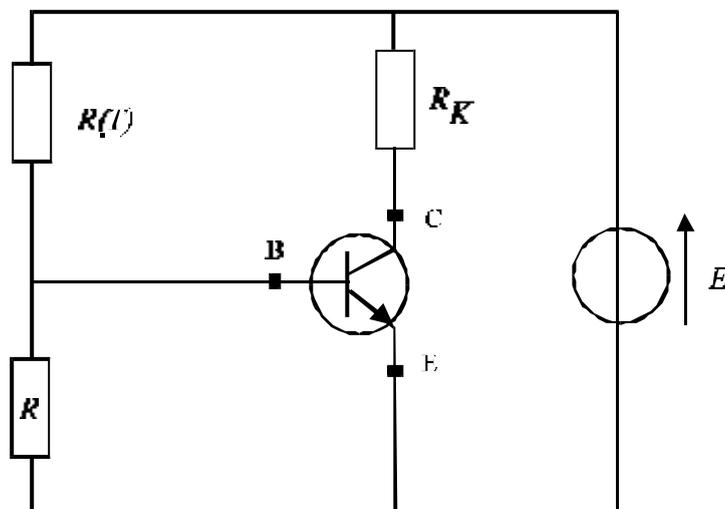


Figure 4

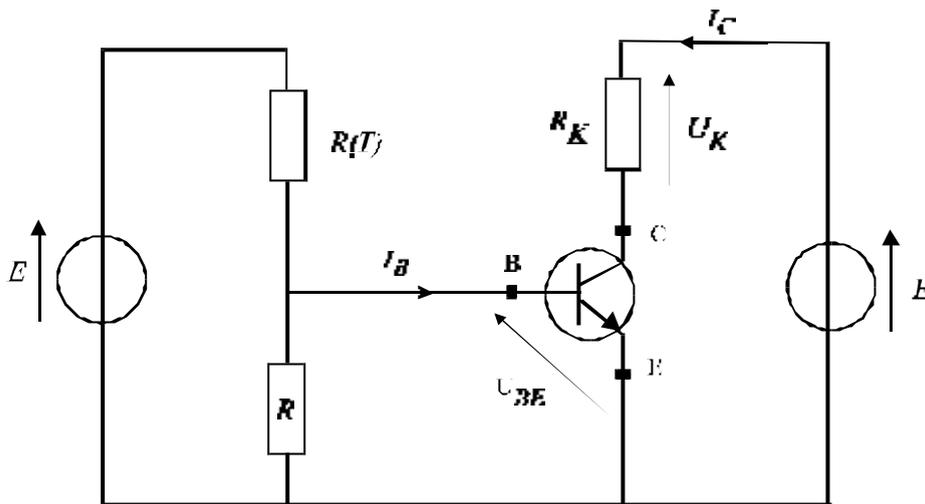


Figure 5

III-3-1 : Déterminer les valeurs de E' et de R' en fonction de E , R et $R(T)$ pour que le montage de la Figure 6 soit équivalent à celui de la Figure 5.

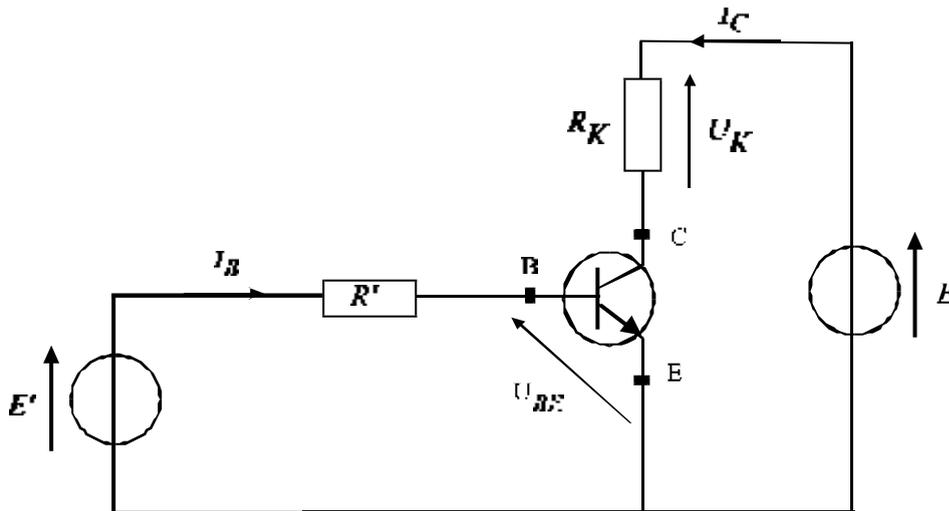


Figure 6

III-3-2 : On prend $E = 12 \text{ V}$.

Déterminer la valeur qu'il faut donner à R pour que $U_K = 2,25 \text{ V}$ quand $T = 293 \text{ K}$.

III-3-3 : Calculer alors les températures $T_{(1,5V)}$ et $T_{(3V)}$ correspondant à $U_K = 1,5 \text{ V}$ et 3 V . Commenter.

IV - ETUDE ELECTRIQUE DU MOTEUR DU COMPRESSEUR

Du point de vue électrique, le moteur du compresseur peut être modélisé par un dipôle R, L série.

IV-1 : Alimenté par une tension sinusoïdale de fréquence 50 Hz et de valeur efficace 220 V, le moteur consomme une puissance de 1 kW pour une intensité efficace de 7 A.

IV-1-1 : Calculer le facteur de puissance $\cos \varphi$ du moteur, φ représentant le déphasage courant-tension dans le moteur.

Décrire un montage permettant de déterminer expérimentalement φ et $\cos \varphi$.

IV-1-2 : Calculer R et L.

IV-2 : On ajoute un condensateur de capacité C en parallèle avec le moteur (Figure 7).

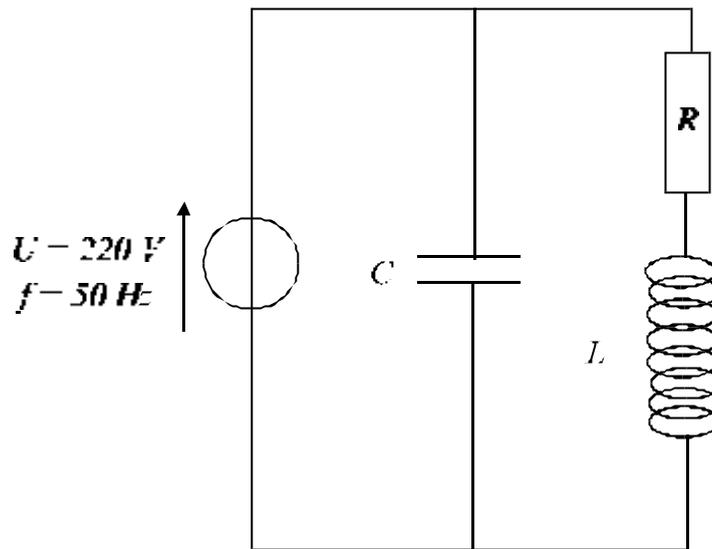


Figure 7

IV-2-1 : Calculer C pour que le facteur de puissance de l'ensemble moteur-condensateur soit égal à 1.

IV-2-2 : Le fonctionnement du moteur est-il modifié ?

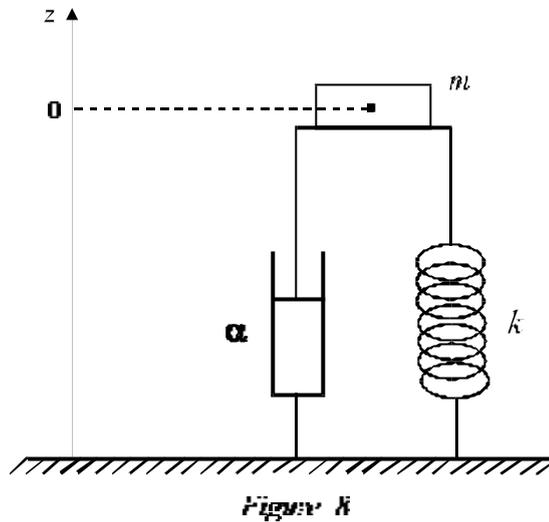
Quel est l'intérêt de ramener le facteur de puissance à la valeur 1 ?

V - VIBRATIONS DU MOTEUR

Lorsque le moteur fonctionne, un balourd provoque des vibrations du châssis. Il est nécessaire de prévoir un système de suspension.

Le moteur est assimilé à un point matériel de masse m.

La suspension peut être modélisée par un ressort de longueur à vide l_0 et de raideur k, placé en parallèle avec un amortisseur qui exerce sur le moteur une force de freinage $\vec{f} = -\alpha \frac{dz}{dt} \vec{u}_z$ (Figure 8).



V-1 : Le moteur ne fonctionne pas et il est immobile.

Déterminer la longueur l du ressort.

La position du moteur dans ce cas est prise comme origine de l'axe Oz.

V-2 : Le moteur étant toujours arrêté, on écarte le moteur de sa position d'équilibre puis on le laisse évoluer librement.

V-2-1 : Etablir avec soin l'équation différentielle vérifiée par $z(t)$.

V-2-2 : on pose $\lambda = \frac{\alpha}{2m}$, $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, et on suppose $\lambda < \omega_0$.

Donner la forme générale de la solution $z(t)$ en fonction des paramètres λ et ω_0 .

Comment appelle-t-on ce type de régime ?

V-2-3 : Ecrire l'énergie mécanique E_M du système en fonction de z et $\frac{dz}{dt}$.

Le système est-il conservatif ?

Que vaut $\frac{dE_M}{dt}$? Retrouver ainsi l'équation du mouvement obtenu en **V-2-1**.

V-3 : Le moteur fonctionne, tout se passe alors comme s'il apparaissait une force supplémentaire de la forme : $\vec{F} = F_0 \cos(\omega t) \vec{u}_z$

V-3-1 : Donner la nouvelle équation différentielle vérifiée par $z(t)$.

V-3-2 : En régime sinusoïdal établi on recherche des solutions de la forme :

$$z(t) = Z_0 \cos(\omega t + \varphi) \text{ et } v(t) = \frac{dz}{dt} = V_0 \cos(\omega t + \psi)$$

Donner l'équation vérifiée par la grandeur complexe $\underline{V} = V_0 e^{j\psi}$.

V-3-3 : Exprimer V_0 en fonction de ω et des paramètres λ , ω_0 et $\frac{F_0}{m}$.

Donner l'allure de $V_0(\omega)$.

V-3-4 : La pulsation ω vaut 628 rad.s^{-1} . Le moteur a une masse $m = 10 \text{ kg}$ et on dispose de deux ressorts de raideur $k_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ N.m}^{-1}$ et $k_2 = 10^6 \text{ N.m}^{-1}$.

Lequel faut-il choisir pour réaliser la suspension ?