

## PROBLEME 1 : autour de l'élément Al

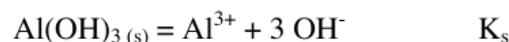
### A) Etude cristallographique de l'aluminium :

L'aluminium comme de nombreux métaux cristallise suivant la structure cubique à face centrée.

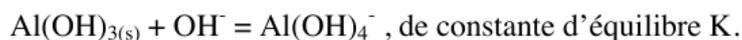
- 1) Représenter l'allure d'une maille élémentaire.
- 2) Comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon atomique  $R_{Al}$ .
- 3) Combien y a-t-il d'atomes par maille ?
- 4) Définir la compacité  $C$  puis l'évaluer numériquement.
- 5) Soient  $M$  la masse molaire de l'aluminium,  $R_{Al}$  son rayon atomique,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $\rho_{Al}$  la masse volumique de l'aluminium, déterminer la relation entre  $M$ ,  $R_{Al}$ ,  $N_a$  et  $\rho_{Al}$ . Application numérique : évaluer la densité  $d_{Al}$  de l'aluminium.

### B) Détermination expérimentale de constantes d'équilibre :

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibre  $K_s$  et  $\beta$  :



- 6) Comment nomme-t-on ces deux constantes d'équilibre  $K_s$  et  $\beta$  ? Comment nomme-t-on le complexe  $Al(OH)_4^-$  ?
- 7) On considère l'équilibre thermodynamique suivant :



Exprimer  $K$  en fonction de  $K_s$  et de  $\beta$ .

On réalise le dosage, suivi par pHmétrie, de 40 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de sulfate d'aluminium ( $2 Al^{3+}$ ,  $3 SO_4^{2-}$ ) de concentration  $c$  inconnue, par de la soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 8) Faire un schéma du dispositif du dosage et nommer la verrerie utilisée.
- 9) Quelle grandeur physique, mesurée par le pHmètre, est l'image du pH de la solution ?

La figure 1 donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé. On peut distinguer différentes étapes au cours de ce titrage.

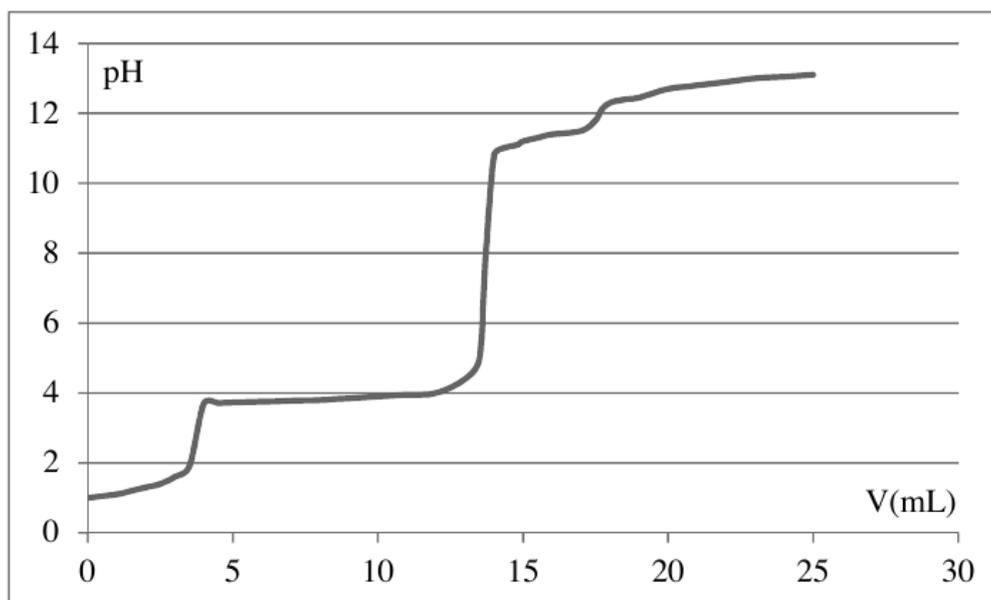


Figure 1 : courbe de dosage, pH en fonction du volume de soude versé

Pour  $V = 3,7 \text{ mL}$ , on a  $\text{pH} = 3,7$  et pour  $V = 13,8 \text{ mL}$ , on a  $\text{pH} = 11,2$ .

Observations :

Etape 1 :  $0 < V < 3,7 \text{ mL}$ , la solution est claire et limpide.

Etape 2 :  $3,7 \text{ mL} < V < 13,8 \text{ mL}$ , la solution devient de plus en plus trouble.

Etape 3 :  $13,8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$ , à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.

10) Associer à chacune de ces étapes une réaction prépondérante.

11) Evaluer la concentration  $c$  en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.

12) En déduire les valeurs des deux constantes d'équilibre  $K_s$  et  $\beta$ . On donnera aussi les valeurs de  $\text{p}K_s$  et de  $\log_{10}(\beta)$ .

**C) Diagramme E-pH de l'eau :**

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Dans cette partie, on supposera les pressions partielles des constituants gazeux égales à la pression standard, soit  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^\circ$ , avec  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  ou  $10^5 \text{ Pa}$ .

13) Ecrire les deux demi-réactions rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites  $E = f(\text{pH})$ , figurant dans le diagramme E-pH de l'eau.

14) Tracer le diagramme E-pH de l'eau, on veillera à bien préciser les domaines de prédominance de chacune des espèces étudiées.

## PROBLEME 2 : modèle de ligne électrique

Pour des lignes électriques dont la longueur est inférieure à 400 km, on peut utiliser le modèle global de la figure 8, où R, L et C désignent la résistance, l'inductance et la capacité de la ligne.

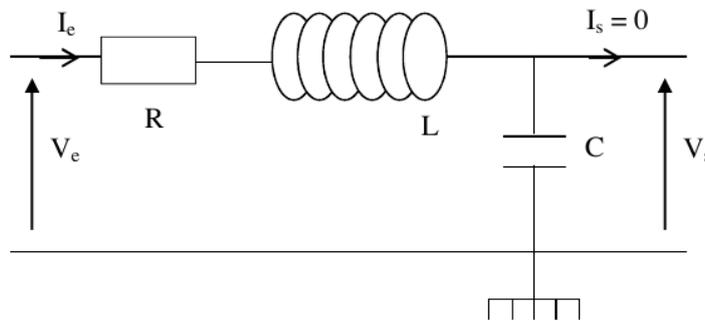


Figure 8 : modèle global de ligne électrique courte

La ligne électrique est alimentée par un générateur de tension d'impédance nulle qui délivre une tension sinusoïdale :  $V_e(t) = V_{em} \cos(\omega t)$  de fréquence  $f = 50$  Hz.

A une grandeur sinusoïdale  $X(t)$ , on associe classiquement la grandeur complexe  $\underline{X}(t)$  telle que  $X(t) = \text{Re}(\underline{X}(t))$ , où  $\text{Re}$  désigne l'opérateur partie réelle.

La ligne électrique est à vide, de sorte que  $I_s = 0$ .

48) Que représente la grandeur  $RI_e^2$ ? Où est-elle localisée dans la réalité ?

Que représente la grandeur  $\frac{1}{2} LI_e^2$ ? Où est-elle localisée dans la réalité ?

49) Rappeler les modèles équivalents, en basse et en haute fréquence, d'une bobine parfaite et d'un condensateur. En déduire sans calcul à quel type de filtre s'apparente la ligne électrique.

50) Déterminer en fonction de R, L, C et  $\omega$  la fonction de transfert complexe :  $\underline{H}(j\omega) = \frac{V_s(t)}{V_e(t)}$ .

51) La tension de sortie est de la forme :  $V_s(t) = V_{sm} \cos(\omega t + \varphi)$ . Préciser l'expression de  $V_{sm}$  et de  $\varphi$  en fonction de  $V_{em}$ ,  $\omega$ , R, L et C.

52) Application numérique :

On note respectivement :  $r$ ,  $l$  et  $c$  la résistance linéique, l'inductance linéique et la capacité linéique de la ligne électrique.

a) Déterminer le rapport  $\frac{V_{sm}}{V_{em}}$  pour une ligne de longueur  $d$ , en fonction des grandeurs

linéiques de la ligne, de  $d$  et de  $\omega$ .

b) Pour quelle valeur critique notée  $d_{critique}$ , ce rapport est-il maximal ?

c) Evaluer ce rapport pour une ligne de longueur  $d = 400$  km. Commenter.

## PROBLEME 3 : le millenium bridge

Pour marquer le millénaire, une nouvelle passerelle a été construite au dessus de la Tamise à Londres pour un coût total de plus de 20 millions de Livres Sterling. Quand elle fut ouverte aux piétons on remarqua très vite qu'elle se balançait latéralement et verticalement en cas de forte affluence. Avec un grand nombre de piétons, son mouvement oblique était tel que la plupart d'entre eux s'arrêtaient et s'accrochaient aux rampes. Des images et des vidéos ont montré que ces mouvements latéraux pouvaient avoir une amplitude moyenne de 75 mm et qu'ils se produisaient avec des fréquences de l'ordre du hertz. Le pont fut donc fermé deux jours après son ouverture au public. Dix-huit mois de recherches furent nécessaire pour résoudre le problème et faire les modifications préconisées par les ingénieurs qui furent donc finalement consultés.

L'objectif de ce problème est la modélisation de plus en plus fine d'une passerelle piétonne et la compréhension de certains problèmes posés par le Millennium Bridge de Londres.

Les vecteurs sont surmontés d'un chapeau s'ils sont unitaires  $\hat{u}_x$  ou d'une flèche dans le cas général  $\vec{v}$ .

A l'exception de  $i$  tel que  $i^2 = -1$ , les grandeurs complexes sont soulignées :  $z \in \mathbb{C}$ . Un point sur une grandeur indique la dérivée par rapport au temps de cette grandeur :  $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$ .



### I. — Oscillateur simple

Un oscillateur est constitué d'une masse  $m$  dont le centre d'inertie  $G$  est repéré par la position  $x$  dans le référentiel galiléen  $(O, \hat{u}_x)$  – voir figure 1. L'origine  $O$  se situe au niveau du sol. L'oscillateur est relié à un support fixe par l'intermédiaire d'un ressort linéaire de raideur  $k$  et de longueur à vide  $\ell_0$  ainsi que d'un amortisseur linéaire de viscosité  $\alpha$ , exerçant sur  $m$  une force de frottement  $\vec{F}_f = -\alpha \dot{x} \hat{u}_x$ , avec  $\alpha > 0$ . À tout instant  $t$ , on assimile la distance  $OG$  à la longueur  $\ell(t)$  du ressort. L'ensemble est soumis à l'accélération de la pesanteur  $\vec{g} = -g \hat{u}_x$  avec  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

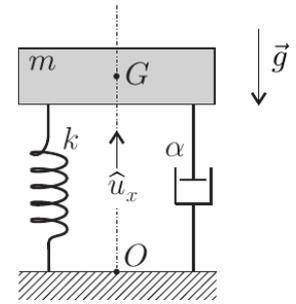


FIG. 1 – Oscillateur

□ 1 — En appliquant la relation fondamentale de la dynamique établir l'équation différentielle  $\ddot{X} + 2\xi\omega_0\dot{X} + \omega_0^2 X = 0$  dans laquelle on a introduit la fonction  $X(t) = x(t) - \tilde{x}$  où  $\tilde{x}$  est une constante que l'on déterminera en fonction de  $g$ ,  $\omega_0$  et  $\ell_0$ . On précisera les expressions et significations de  $\omega_0$  et  $\xi$ .

□ 2 — Dans le régime libre, le système est mis en vibration uniquement par des conditions initiales non nulles  $X(0) = X_0 \neq 0$  et  $\dot{X}(0) = V_0 \neq 0$ . Déterminer les solutions du régime libre (en fonction de  $\omega_0$ ,  $\xi$ ,  $X_0$ ,  $V_0$  et  $t$ ) pour les cas  $\xi = 0$  et  $0 < \xi < 1$  et préciser leur comportement. Dans certains cas, le vent peut induire sur le système une force proportionnelle au vecteur vitesse que l'on écrit  $\vec{F}_v = \beta \dot{x} \hat{u}_x$ , avec  $\beta > 0$ . Quelle peut-être la conséquence de ce phénomène ?

Différents cas peuvent être examinés pour l'excitation (ou forçage)  $F(t)$  de l'oscillateur étudié lors des deux premières questions. Nous nous placerons dans l'optique d'une passerelle piétonne.

L'action de la marche d'un piéton est caractérisée par un contact continu sur la surface du sol puisque le second pied touche le sol avant que le premier ne le quitte. La force engendrée comprend une composante verticale et une composante horizontale non prise en compte dans cette partie.

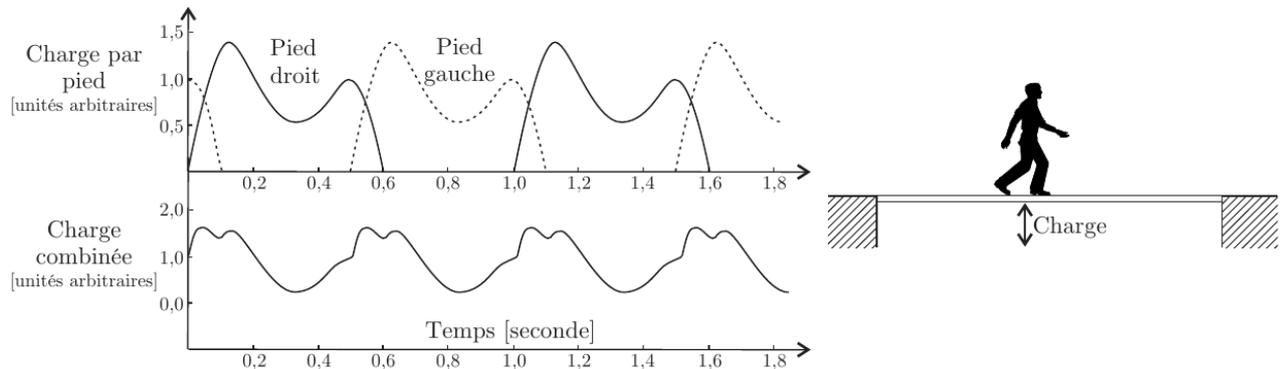


FIGURE 2 – Forçage d'une passerelle par la marche d'un piéton.

Dans le cadre d'un modèle simplifié, nous représenterons cette force, appelée charge, par un vecteur périodique  $\vec{F}(t) = \vec{F}_0 + \vec{F}_1 \cos(2\pi ft)$ .

Le vecteur  $\vec{F}_0$  correspond à la force statique, c'est-à-dire au poids du piéton, la fréquence  $f$  correspond à celle d'une marche normale. Nous considérerons que  $\vec{F}_1 = 0,4\vec{F}_0$ . Ces deux vecteurs seront supposés constants et orientés comme  $-\hat{u}_x$ .

On note  $F_0 = \|\vec{F}_0\|$  le module de la force statique,  $Y = X + \frac{F_0}{m\omega_0^2}$  la réponse en déplacement de l'oscillateur et  $\underline{Y} = Y_m e^{i\omega t}$  sa représentation complexe.

□ 3 — Que devient l'équation de l'oscillateur en  $Y$  sous le forçage piéton ? Déterminer la fonction de transfert  $\underline{H}(\omega)$ , rapport de la représentation complexe de la réponse en déplacement  $\underline{Y}$  sur la représentation complexe de l'excitation  $\underline{E} = \frac{1}{m}F_1$ . On exprimera  $\underline{H} = \underline{Y}/\underline{E}$  en fonction de  $\xi$ ,  $\omega_0$  et  $\Omega = \frac{\omega}{\omega_0}$ .

□ 4 — Sous quelle condition portant sur  $\xi$ , un phénomène de résonance peut-il se produire ? Pour quelle pulsation  $\omega_r$  obtient-on alors ce phénomène ? Exprimer le gain en amplitude à la résonance  $|\underline{H}|(\omega_r)$  dans la limite  $\xi^2 \ll 1$ .

□ 5 — En se plaçant dans l'hypothèse  $\xi^2 \ll 1$  et à partir d'une analyse de la courbe 1 de la figure 3, déterminer un ordre de grandeur de  $\xi$  ainsi que la valeur de la pulsation propre  $\omega_0$  de l'oscillateur modélisant le Millennium Bridge avant la mise en place des amortisseurs harmoniques.

□ 6 — Pourquoi est-il important de déterminer les fréquences de résonance d'une structure soumise à une action périodique ?

Afin d'étudier précisément les propriétés du forçage que constitue la marche d'un piéton, on réalise l'acquisition en laboratoire du signal correspondant à cette sollicitation.

□ 7 — Quel(s) type(s) de capteur(s) est-il envisageable d'utiliser pour obtenir un signal électrique issu de la marche d'un piéton ?

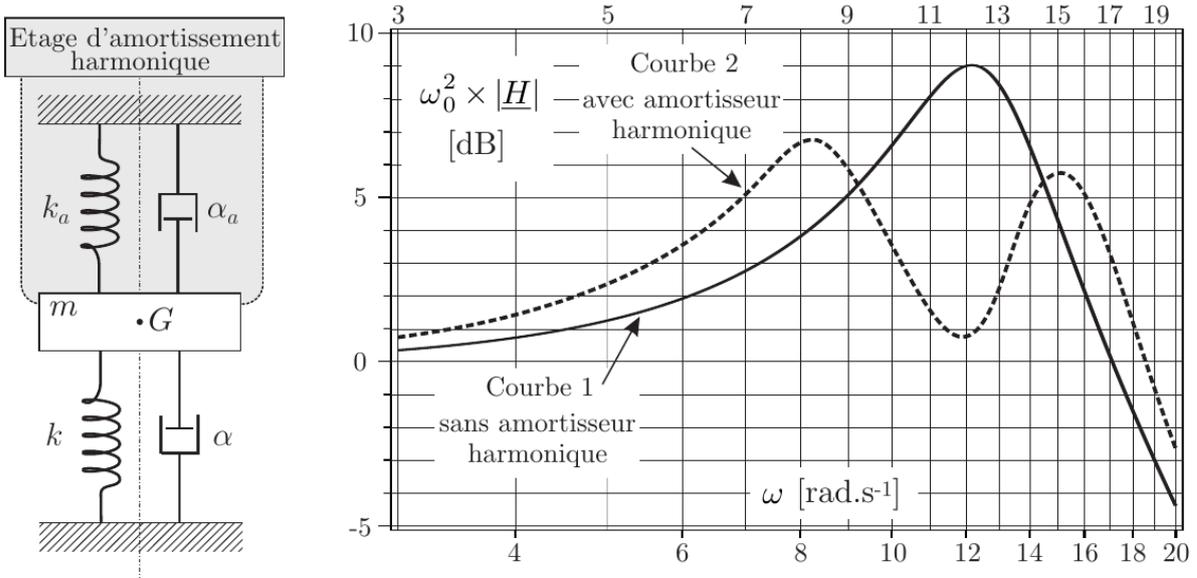


FIGURE 3 – Schéma et réponse d’un amortisseur harmonique appliqué au modèle du Millennium Bridge.

L’acquisition est effectuée sur des durées allant de quelques secondes à quelques minutes. Les signaux ainsi obtenus sont similaires mais pas parfaitement identiques. Chacun de ces signaux présente les caractéristiques essentielles du signal de la charge combinée représentée sur la figure 2. On calcule alors le spectre de ces signaux en les échantillonnant en  $N = 300$  points équidistants sur un intervalle  $[t_{\min}, t_{\max}]$ . Les différents spectres obtenus sont rassemblés sur la figure 4.

❑ 8 — Analyser et interpréter aussi précisément que possible ces différents spectres. Sont-ils tous exploitables ? Lequel vous paraît le plus pertinent ? En déduire la (ou les) fréquence(s) caractéristique(s) de la marche étudiée. Etait-ce qualitativement prévisible ?

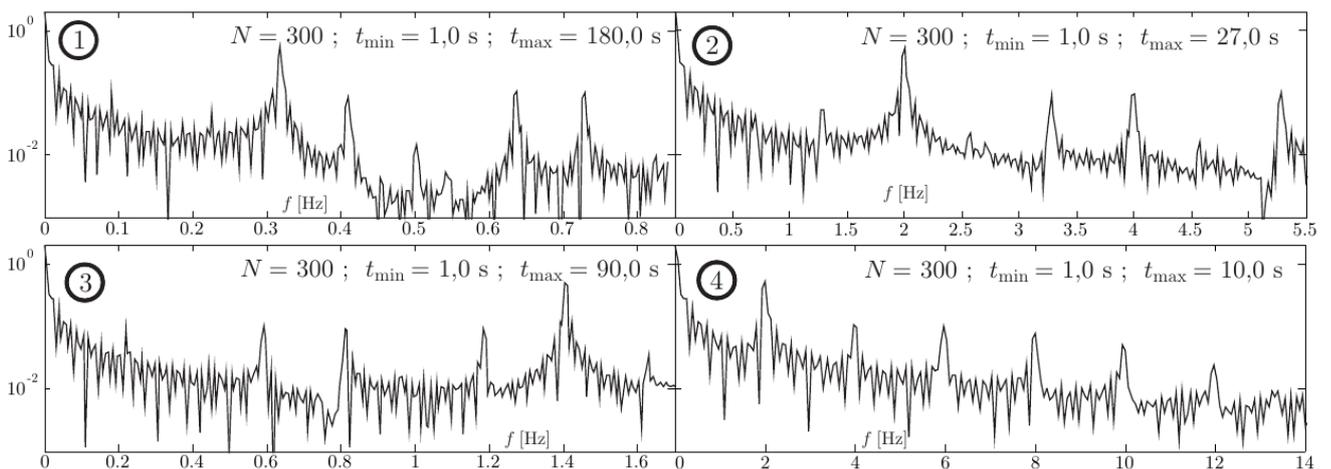


FIGURE 4 – Spectres des signaux correspondants à la marche d’un piéton

❑ 9 — À partir d’une exploitation des données fournies dans le sujet, expliquer l’origine du problème concernant le Millennium Bridge et justifier que l’installation d’amortisseurs harmoniques ait pu le résoudre.

## PROBLEME 4 : stockage d'énergie par pompage thermique (procédé SEPT)

Certaines questions peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

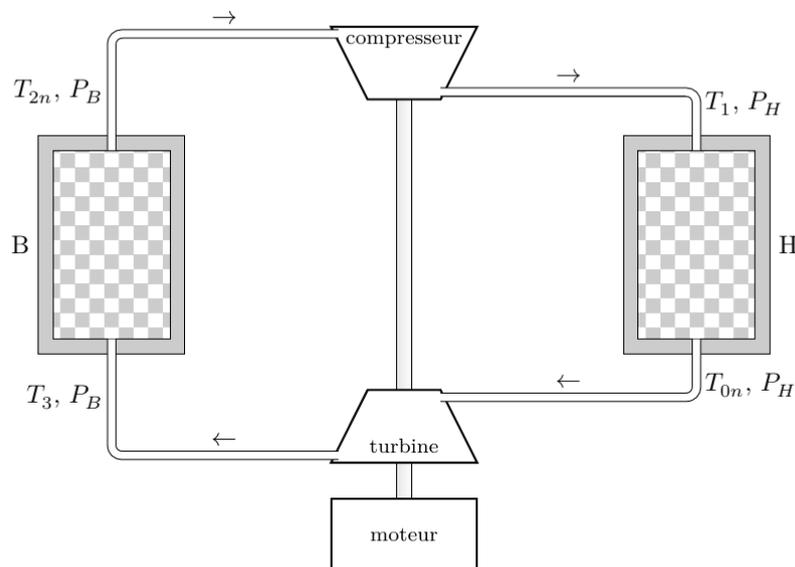
Dans le contexte actuel, la problématique de la gestion des ressources énergétiques est devenue un enjeu économique majeur. Il est particulièrement important de disposer de moyens de stockage d'énergie qui permettent une meilleure utilisation des sources d'énergie maîtrisables comme les centrales thermiques, mais aussi des sources intermittentes comme les éoliennes ou les centrales solaires. Dans ce contexte et devant les défis posés par la protection de l'environnement, les moyens de stockage existants risquent de devenir insuffisants pour intégrer davantage d'énergies intermittentes dans la production électrique. Cette limitation explique un intérêt récent pour les technologies de stockage.

Ce sujet concerne un nouveau procédé de stockage d'énergie à échelle industrielle, le procédé SEPT (Stockage d'Électricité par Pompage Thermique), breveté en 2007. L'énergie est stockée en modifiant, à l'aide d'une machine thermique, la température de deux échangeurs de grande taille appelés régénérateurs. La machine peut fonctionner en pompe à chaleur ou en moteur thermique.

### I Analyse thermodynamique du procédé SEPT

La machine est constituée de deux turbomachines, pouvant fonctionner en compresseur ou en turbine et assurant la circulation d'un gaz caloporteur (de l'argon) entre deux enceintes. Les enceintes contiennent un solide divisé (céramique réfractaire, galets de basalte...) qui échange de l'énergie thermique avec le gaz caloporteur. La machine comprend également un convertisseur électromécanique réversible pouvant fonctionner en moteur ou en générateur. On passe de la phase de stockage à celle de déstockage en changeant le sens de circulation du fluide caloporteur (figures 1 et 2).

En mode stockage d'énergie (figure 1), le cycle fonctionne en pompe à chaleur, consommant de l'énergie d'origine électrique pour transférer de l'énergie thermique depuis une enceinte basse pression B vers une enceinte haute pression H. Ces enceintes sont des régénérateurs (échangeurs thermiques gaz-solide), au travers desquels passe le gaz caloporteur, entraîné par une paire de turbomachines reliées à un moteur électrique.



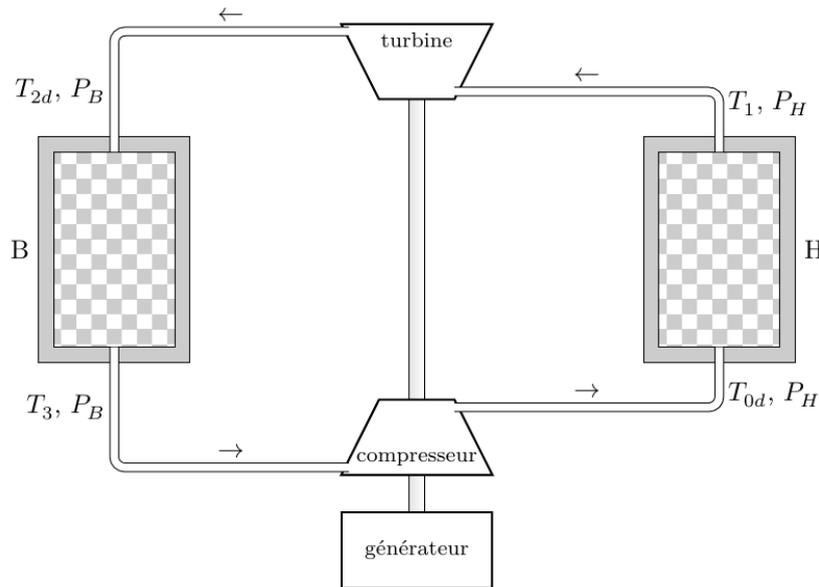
**Figure 1** Fonctionnement en mode stockage d'énergie

**I.A – Schématisation simplifiée du procédé**

On schématise le dispositif de façon très simplifiée en considérant que les enceintes basse et haute pression sont des sources de chaleur, de températures respectives  $T_B$  et  $T_H$  uniformes et constantes, avec  $T_H > T_B$ . Le cycle des transformations subies par le gaz caloporteur est alors un cycle ditherme.

**Q 1.** En phase de stockage, la machine fonctionne comme une pompe à chaleur. Définir le coefficient de performance d'une telle machine et déterminer sa valeur maximale, en précisant à quelles conditions cette valeur maximale est atteinte (théorème de Carnot).

**Q 2.** En phase de déstockage (figure 2), la machine fonctionne comme un moteur thermique. Définir l'efficacité de ce moteur et déterminer sa valeur maximale en précisant dans quelles conditions cette valeur maximale est atteinte.



**Figure 2** Fonctionnement en mode production d'énergie

**Q 3.** Montrer que, dans les conditions de validité du théorème de Carnot, l'énergie stockée peut être intégralement récupérée.

**Q 4.** Dans un diagramme  $(T, s)$ , représenter les cycles de Carnot pour les phases de stockage et de déstockage.

**I.B – Étude de la phase de stockage**

On s'intéresse désormais à une modélisation plus réaliste de la machine dans laquelle on tient compte des inhomogénéités de température dans les enceintes. Celles-ci sont tellement grandes que l'on peut considérer que leur température est indépendante du temps.

Le gaz pénètre dans l'enceinte H à la température  $T_1 = 1273$  K et en sort à la température  $T_{0n} = 293$  K. Après décompression dans la turbine, il pénètre dans l'enceinte B à la température  $T_3 = 203$  K et en sort à la température  $T_{2n} = 773$  K.

Les irréversibilités dues aux turbomachines ont un impact important sur le rendement du stockage. Le gaz neutre utilisé est de l'argon assimilé à un gaz parfait, de coefficient isentropique  $\gamma = 1,67$ , de masse molaire  $40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de capacité thermique massique  $c_p$ . Il décrit un cycle de Brayton constitué d'une évolution isobare dans chaque enceinte (B et H) reliées par deux transformations adiabatiques lorsque le gaz traverse le compresseur et la turbine (figure 3).

**Q 5.** Reproduire schématiquement le cycle isentropique de la figure 3 en identifiant les éléments traversés par le fluide dans chaque étape du cycle.

On note  $w_c$  le travail massique réellement échangé par le fluide avec les parties mobiles du compresseur et  $w_{c\text{is}}$  le travail idéal correspondant en supposant la compression isentropique. De même, on note  $w_t$  le travail massique réellement échangé par le fluide avec les parties mobiles de la turbine et  $w_{t\text{is}}$  ce travail idéal dans les conditions isentropiques. On définit le rendement par rapport à l'isentropique du compresseur et de la turbine par

$$\eta_{cs} = \frac{w_{c\text{is}}}{w_c} \quad \text{et} \quad \eta_{ts} = \frac{w_t}{w_{t\text{is}}}.$$

**Q 6.** Comparer  $T_1$ , la température réelle en sortie de compresseur et  $T_{1\text{is}}$  cette température dans les conditions isentropiques. Justifier.

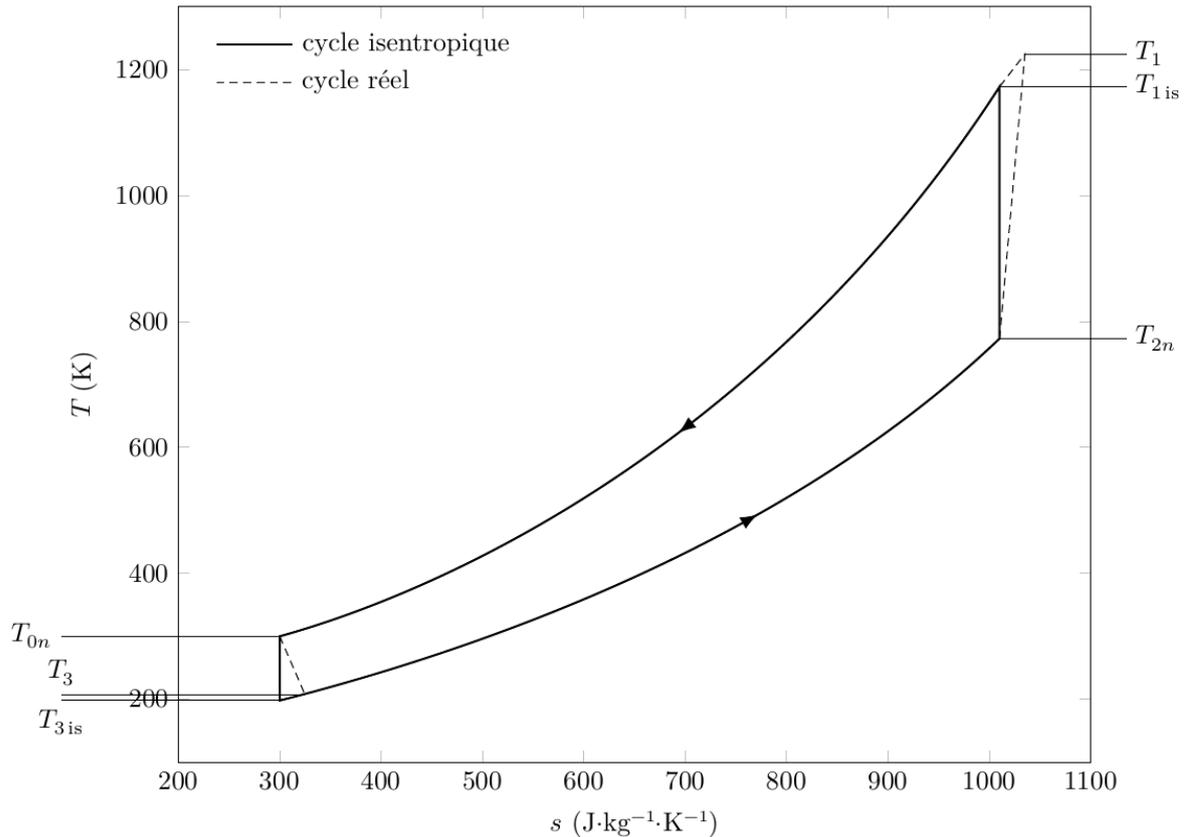


Figure 3

**Q 7.** On note  $h_{et}$ ,  $h_{st}$ ,  $h_{ec}$  et  $h_{sc}$  les enthalpies massiques réelles du fluide en entrée et sortie de la turbine et du compresseur et  $h_{st\ is}$  et  $h_{sc\ is}$  les enthalpies massiques du fluide en sortie de la turbine et du compresseur en supposant les conditions isentropiques. Montrer que

$$\eta_{cs} = \frac{h_{sc\ is} - h_{ec}}{h_{sc} - h_{ec}} \quad \text{et} \quad \eta_{ts} = \frac{h_{et} - h_{st}}{h_{et} - h_{st\ is}}.$$

L'objectif de la suite de cette partie est de montrer la nécessité de deux paires de turbomachines (celles en stockage ne peuvent pas être utilisées en déstockage) et de déterminer le rendement théorique du procédé SEPT.

On note  $\Psi = \left(\frac{P_H}{P_B}\right)^{1-1/\gamma}$ .

**Q 8.** En utilisant les rendements par rapport à l'isentropique des deux turbomachines lors du stockage, exprimer les températures  $T_1$  et  $T_3$  en fonction de  $T_{0n}$ ,  $T_{2n}$ ,  $\Psi$ ,  $\eta_{cs}$  et  $\eta_{ts}$ .

On définit l'énergie massique  $e_s$  mise en jeu lors du stockage par  $e_s = c_p((T_1 - T_{2n}) + (T_3 - T_{0n}))$ .

**Q 9.** Justifier cette expression.

**Q 10.** Exprimer  $e_s$  en fonction de  $T_{0n}$ ,  $T_{2n}$ ,  $\Psi$ ,  $\eta_{cs}$  et  $\eta_{ts}$ .

**Q 11.** Calculer la valeur numérique de  $e_s$  avec  $T_{0n} = 293\text{ K}$ ,  $T_{2n} = 773\text{ K}$ ,  $\eta_{cs} = \eta_{ts} = 0,96$  et  $\Psi = 1,55$ .

### I.C – Positionnement du procédé SEPT par rapport aux autres modes de stockage

Parmi les autres modes de stockage d'énergie, on peut citer l'hydraulique gravitaire, l'air comprimé électriquement (procédé CAES), les batteries, le stockage magnétique d'énergie (procédé SMES) ou encore le stockage d'hydrogène (utilisable par exemple dans les piles à combustibles). La figure 4 positionne ces divers modes de stockage en termes de puissance et de capacité énergétique.

**Q 12.** Comparer le procédé SEPT aux autres méthodes de stockage d'énergies présentées dans la figure 4.

**Q 13.** Déterminer un ordre de grandeur du débit massique d'argon dans une installation SEPT typique.

La porosité  $\varepsilon$ , dont l'influence sur le stockage sera étudiée ultérieurement, correspond au rapport du volume occupé par le fluide sur le volume total de l'enceinte. Le projet SETHER de l'agence nationale de la recherche prévoit la réalisation d'un prototype d'installation SEPT pour laquelle le volume total des enceintes de 10 mètres de hauteur serait  $V_e = 20\,000\text{ m}^3$ .

**Q 14.** En prenant pour masse volumique de l'argon  $\rho_{Ar} = 1,8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et une porosité  $\varepsilon = 40\%$ , déterminer la masse totale d'argon dans cette installation, en négligeant la masse d'argon contenue dans les canalisations qui relient les enceintes entre elles.

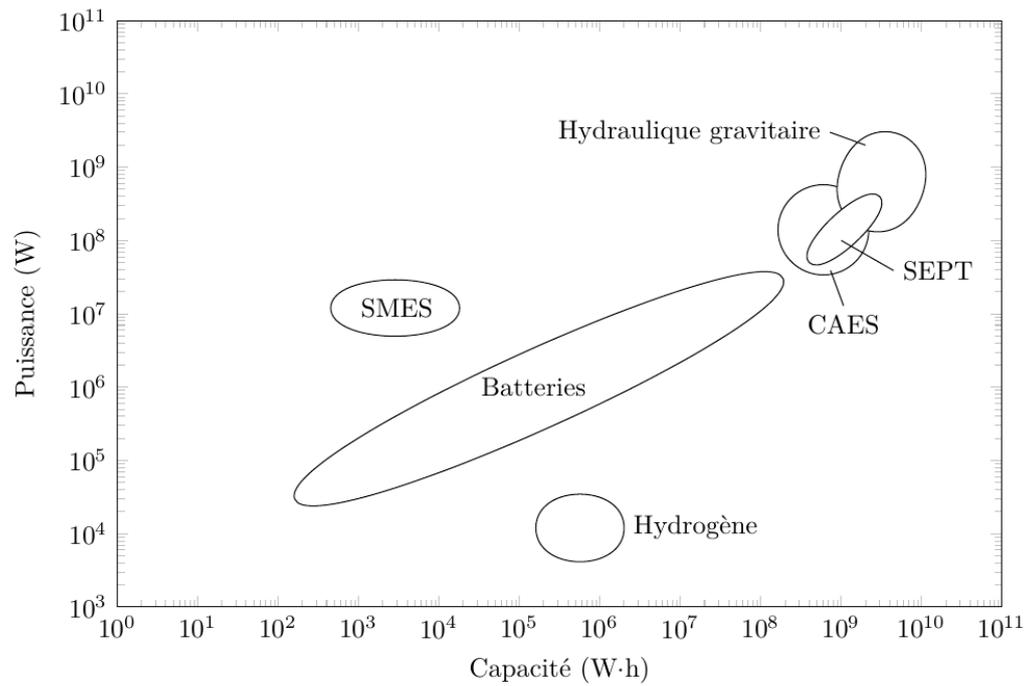


Figure 4

**Q 15.** Déterminer un ordre de grandeur de l'énergie massique que peut stocker une batterie automobile d'une masse de 10 kg et d'une capacité de 50 A·h sous 12 V (figure 5) et comparer à l'énergie massique stockée par une installation SEPT typique. La masse volumique du solide emplissant (incomplètement) les enceintes sera prise égale à  $2,5 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



Figure 5