

Épreuve de physique

Durée 4h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

Le sujet est composé de 3 parties indépendantes :

- Une partie chimie
- Une partie thermodynamique
- Une partie électrocinétique

AVERTISSEMENT

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à **encadrer les résultats de leurs calculs**.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance

PARTIE CHIMIE – QUELQUES PROPRIÉTÉS DU ZINC

Partie A : Propriétés atomiques du Zinc

Le sulfure de zinc ZnS(s) cristallise dans la blende selon un système cubique faces centrées d'ions S^{2-} dans lequel les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube. La maille de ce réseau est assimilée à un cube de côté a dont les sommets et les centres de chaque face sont occupés par un anion. Les cations occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube.

1. Dessiner la maille du cristal.
2. Calculer le nombre de plus proches voisins pour les anions et pour les cations.
3. Établir la condition de tangence entre les anions et les cations. En déduire la distance cation-anion en fonction du paramètre de maille. Établir l'inégalité concernant le rapport des rayons ioniques dans l'hypothèse de tangence anion-cation.
4. Calculer à partir des valeurs le rapport des rayons. On pourra calculer une valeur approchée. Commenter. On prendra $\sqrt{3/2} \approx 1,22$
5. Exprimer la masse volumique ρ de ZnS(s) en fonction du paramètre de maille. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

Partie B : Diagrammes du Zinc en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans l'eau pure est donné en Figure 1. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$ égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : Zn^{2+} , Zn(OH)_4^{2-} , $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, Zn(s) . Les espèces solubles sont Zn^{2+} et Zn(OH)_4^{2-} .

6. Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions Zn^{2+} . Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions Zn(OH)_4^{2-} d'autre part. En déduire les différents domaines de prédominance ou d'existence sur le diagramme de la figure 1. On tracera l'allure du diagramme sur la copie et on précisera l'espèce dans les différentes zones ainsi définies.
7. Déterminer le pH de précipitation de $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ à partir d'une solution d'ions Zn^{2+} à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
8. Ecrire l'équation de formation de l'espèce Zn(OH)_4^{2-} à partir de $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$.
9. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis la calculer.
10. En déduire la valeur du pH à la deuxième frontière verticale sur le diagramme.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

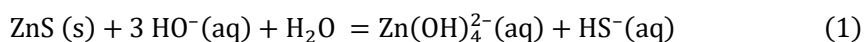
11. Sur le diagramme déjà tracé sur la copie (suite à la question 6), ajouter les domaines de prédominance de l'eau en pointillés, en précisant les demi-réactions redox de l'eau.
12. Quelle est la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH ?

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{HS}^-]$ et $[\text{H}_2\text{S}]$ égales à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont Zn(s) et ZnS(s) .

13. Quel est le degré d'oxydation de l'élément Zinc dans l'espèce ZnS(s) ? À partir de quelles espèces solubles du zinc et du soufre, ce précipité se forme-t-il ?
14. Tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques relatives au sulfure S^{2-} en fonction du pH.
15. Exprimer la concentration en ions S^{2-} en fonction du pH.

Partie C : Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc en solution aqueuse

On propose de dissoudre le sulfure de zinc, ZnS(s) , dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 contenant des ions CO_3^{2-} à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour fixer le pH.



16. Indiquer si la solution est basique ou acide. Justifier. On ne cherchera pas à calculer le pH précisément.

17. On considère les grandeurs thermodynamiques de formation des espèces mises en jeu dans l'équilibre (1). Rappeler la définition de l'état standard de référence d'un constituant physicochimique. À quelle réaction correspond l'enthalpie standard de formation de ZnS(s) ?
18. En utilisant les données thermodynamiques, exprimer et calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). La réaction est-elle endo ou exothermique ? On justifiera la réponse.
19. Comment peut-on calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298 K ? $\Delta_r G^\circ = -321,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
20. Donner l'expression de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction.
21. Du point de vue thermodynamique, cette réaction est-elle favorisée par une température plus élevée ?
- On dispose d'un volume de 100 mL d'une solution de bicarbonate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NaCO}_3(\text{s})$. Ce sel est soluble et se dissocie totalement pour donner 2 Na^+ et CO_3^{2-} .
22. Écrire l'équation correspondant à la réaction acido-basique de l'eau sur les ions bicarbonate CO_3^{2-} notée (2) en ne tenant compte que de la première basicité des ions bicarbonate. Calculer la concentration en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ dans cette solution de bicarbonate de sodium.
- On introduit une masse m_{ZnS} de sulfure de zinc ZnS(s) .
23. En combinant les réactions (1) et (2) proposer une équation bilan (3) pour la réaction des ions bicarbonate CO_3^{2-} avec le sulfure de zinc ZnS(s) . Calculer la constante d'équilibre de cette réaction (3). Que peut-on en conclure ?

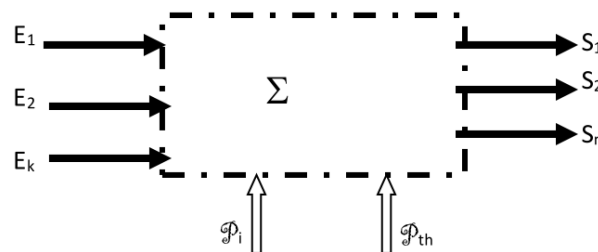
PARTIE THERMODYNAMIQUE – GAZ NATUREL LIQUÉFIÉ

Le gaz naturel est principalement formé de méthane (dans toute la suite, on considérera que c'est du méthane pur). Son transport sous forme liquide (noté GNL dans la suite) dans les cuves de navires méthaniers, vers les pays consommateurs éloignés des gisements, est une alternative aux gazoducs, qui peuvent poser divers problèmes géopolitiques.

Rappel : Un système thermodynamique ouvert, délimité par une surface de contrôle Σ , fonctionne en régime permanent en échangeant avec l'extérieur la puissance indiquée (ou utile) P_i et la puissance thermique P_{th} .

Un fluide entre dans Σ par k entrées (E_1, E_2, \dots, E_k) avec les débits massiques $D_{E1}, D_{E2}, \dots, D_{Ek}$ et sort de Σ par n sorties (S_1, S_2, \dots, S_n) avec les débits massiques respectifs $D_{S1}, D_{S2}, \dots, D_{Sn}$. Le premier principe industriel s'écrit alors, en négligeant les termes liés à la position et la vitesse du fluide :

$$\sum_{i=1}^n D_{Si} h_{Si} - \sum_{j=1}^k D_{Ej} h_{Ej} = P_i + P_{th}$$



Partie A : Taux de Performance (TP) d'une installation de liquéfaction

Une installation de liquéfaction reçoit du méthane gazeux à la pression atmosphérique (état initial i ; température T_0 ; pression P_0) et produit du méthane liquide juste saturé (GNL ; état f ; température T_f ; pression P_0), en échangeant avec l'extérieur (à la température T_0 et à la pression P_0) la puissance mécanique utile P_i et la puissance thermique P_{th} , avec un débit massique D .

Le tableau ci-dessous (tableau I), relatif au méthane, donne les caractéristiques des points i , f et 10 :

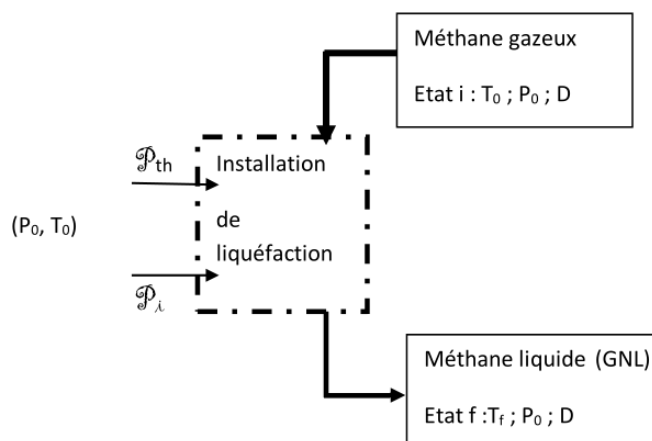


Tableau I	Point numéro	T (°C)	P (bar)	Enthalpie Massique (kJ.kg ⁻¹)	Entropie Massique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
État i (gazeux sec)	i	$T_0 = 25$	1	$h_i = 0$	$s_i = 0$
État f (liquide juste saturé)	f	$T_f = -162$	1	$h_f = -911$	s_f
État v (vapeur sèche saturante)	10	$T_f = -162$	1	$h_{10} = -400$	$s_{10} = -2,1$

- La valeur de s_f n'est pas facile à lire sur le diagramme P/h de la feuille réponse. Placer les points i , f et 10 sur ce diagramme et donner l'expression littérale permettant le calcul de s_f à partir des données du tableau I ci-dessus.

Les données sont $P_0, T_0, D, h_i, h_f, s_i, s_f$ (avec $P_0 = 10^5$ Pa, $T_0 = 298$ K et $D = 10$ g.s⁻¹)

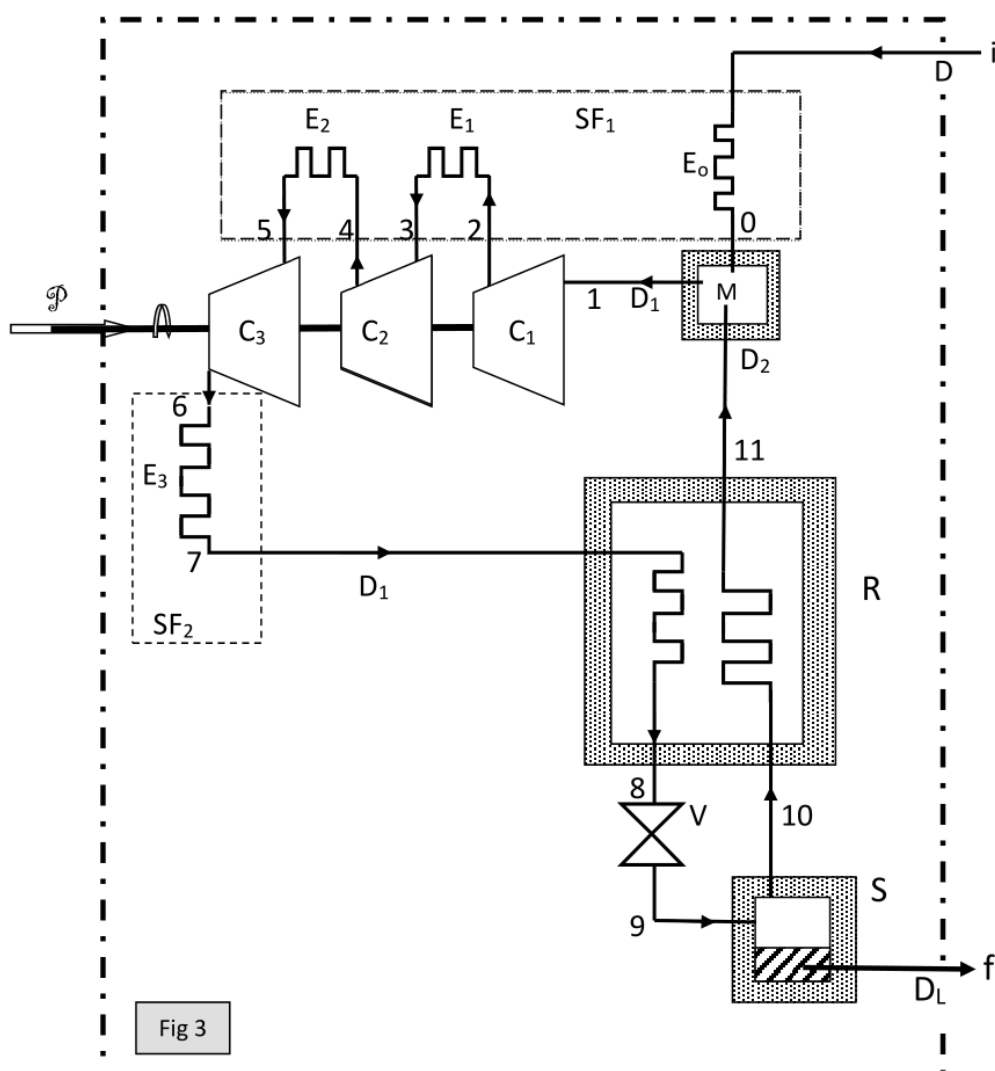
- Écrire littéralement le premier principe industriel appliqué à l'installation, en fonction de P_i, P_{th} et des données, en négligeant les termes liés à la position et à la vitesse du fluide.
- Écrire littéralement le deuxième principe appliqué à l'installation, en fonction de P_{th} et des données, en tenant compte d'un terme de création massique d'entropie s_c (vérifier l'homogénéité de la relation en précisant l'unité de s_c).
- En déduire l'expression de la puissance P_i en fonction de s_c et des données.
- Les états i et f étant fixés, montrer qu'il existe une puissance utile minimale P_{min} nécessaire à la liquéfaction d'un débit massique D de méthane et la déterminer littéralement [numériquement : $P_{min} = 10,6$ kW].
- On définit le taux de performance TP d'une installation de liquéfaction par : $TP = P_{min}/P_i$. En respectant le domaine de définitions des grandeurs, représenter graphiquement TP puis P_i en fonction de s_c . Commenter.

Partie B : Cycle de LINDE

L'installation comprend (Figure 3) :

- Un échangeur E_0 qui amène le méthane gazeux de l'état i à l'état 0 à la température $T(0) = 7^\circ\text{C}$.
- Un ensemble de 3 compresseurs couplés au même arbre permettant d'augmenter progressivement la pression jusqu'à la pression de 100 bar (au point 6) ; les paliers intermédiaires de pression sont de 5 bar puis 25 bar.
- Les échangeurs E_0 , E_1 et E_2 échangent de la chaleur avec la source froide SF_1 d'un réfrigérateur ditherme REF_1 (SF_1 est représentée par - - - - - sur la figure 3 ; le réfrigérateur n'est pas représenté sur la figure 3). La température du méthane en sortie de chacun de ces échangeurs est celle de la source froide SF_1 : $T(0) = 7^\circ\text{C}$.
- L'échangeur E_3 échange de la chaleur avec la source froide SF_2 d'un deuxième réfrigérateur REF_2 et permet l'abaissement de température du fluide « haute pression ». Cet abaissement se termine dans l'échangeur R .
- La vanne de détente V abaisse la pression à 1 bar et permet la liquéfaction partielle du méthane : la fraction massique de gaz en sortie de V est x_g .
- Le séparateur S contient un mélange de méthane diphasé (de fraction massique de gaz x_g) à la pression $P_0 = 1$ bar.
- La partie gazeuse est reprise de S pour alimenter R avec un débit massique D_2 . La partie liquide est soutirée de S avec un débit massique D_L (point f).
- **L'installation, fonctionnant en régime permanent, est calibrée pour obtenir $x_g = 0,6$. Le tableau ci-dessous résume les renseignements utiles :**

Point	i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	f
T ($^\circ\text{C}$)	25	7	-43		7		7		-63			-162		-162
P (bar)	1	1	1	5	5	25	25	100	100	100	1	1	1	1
état	gaz											gaz		liq



On mène l'étude de l'installation avec les hypothèses suivantes :

- Les fluides circulent sans perte de charge dans des tuyaux supposés parfaitement calorifugés.
- Dans les bilans énergétiques, les termes liés à la position et à la vitesse des fluides seront négligés.
- Les éléments R, V, M et S sont parfaitement isolés thermiquement et sans parties mobiles.
- Les compresseurs sont idéaux : ils sont parfaitement isolés thermiquement, les rendements de leurs moteurs sont égaux à 1 et les compressions se font sans irréversibilité.

B.1 - Tracé du cycle

- Préciser, en justifiant, les caractéristiques thermodynamiques des transformations ayant lieu dans :
 - les compresseurs.
 - la vanne de détente V.
 - les éléments M, S et R.
 On demande ici de **justifier** les caractéristiques thermodynamiques de transformation par les termes : isobare, isotherme, isenthalpique, isentropique.
- Déterminer littéralement l'enthalpie massique h_9 au point 9 en fonction de x_g , h_{10} et h_f . Calculer numériquement h_9 ($x_g = 0,6$; $h_{10} = -400 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $h_f = -911 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- Porter les différents points du cycle (sauf le point 11) sur le diagramme P/h de la feuille réponse et compléter le tableau d'état de la feuille réponse (à joindre à la copie).
- Déterminer l'enthalpie massique de vaporisation L_v du méthane sous $P_0 = 1 \text{ bar}$: littéralement en fonction des enthalpies massiques utiles, puis numériquement.

B.2 - Bilans en régime permanent

Dans toutes les questions demandant des expressions littérales en fonction des grandeurs massiques, **il n'est pas demandé** de lire ces valeurs sur le diagramme (**sauf à la question 16**).

Le tableau ci-dessous fixe les notations des débits massiques :

Fluide	Méthane gazeux introduit	Méthane gazeux prélevé en S	Méthane gazeux injecté dans les compresseurs	Méthane liquide prélevé en S
Débit massique	D	D_2	D_1	D_L

- Établir le bilan massique de M et S. En déduire le lien entre D_L et D.
- À partir d'un bilan énergétique de S, démontrer que, dans le cas où S est parfaitement isolé thermiquement, $x_g = D_2/D_1$.
- En déduire, en fonction de D et x_g , les expressions littérales de D_1 et D_2 . Calculer numériquement D_1 et D_2 avec $D = 10 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ et $x_g = 0,6$.
- Déterminer littéralement (en fonction des enthalpies et débits massiques utiles) la puissance P à fournir à l'ensemble des 3 compresseurs pour produire un débit $D_L = 10 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ de méthane liquide (on trouve $P = 19,2 \text{ kW}$).
- Déterminer littéralement l'enthalpie massique h_{11} au point 11, en fonction de h_0 , h_1 et x_g .
- Lire sur le diagramme les valeurs de h_0 et h_1 puis faire le calcul numérique de h_{11} .

Positionner le point 11 sur le diagramme P/h, de la feuille réponse (à joindre à la copie) et compléter le tableau d'état ci-dessous (à reproduire sur la copie).

Pression P_{11}	Température T_{11}	Enthalpie massique h_{11}	état

B.3 - Production du réfrigérant

SF_1 et SF_2 sont les sources froides de 2 réfrigérateurs dithermes REF_1 et REF_2 (non-représentés sur la figure 3), la source chaude étant l'air extérieur à la température $T_0 = 25^\circ\text{C}$. Ces réfrigérateurs ont un coefficient de performance (ou efficacité) noté COP égal à 5 ; leurs compresseurs (non-représentés sur la figure 3) sont alimentés électriquement, leurs rendements électromécaniques étant égaux à 100 %.

On considérera que la quantité de chaleur cédée par les échangeurs est intégralement absorbée par le fluide thermodynamique des réfrigérateurs au niveau des sources froides.

Les données sont : les débits massiques D et D_1 , les enthalpie massiques, l'efficacité (COP).

17. **Bilan de REF₁** : Déterminer **littéralement** la puissance thermique totale P_{th1} transférée à SF_1 (provenant des 3 échangeurs E_0 , E_1 et E_2) et la puissance électrique P_{e1} à fournir à REF_1 (on trouve $P_{e1} = 2,4 \text{ kW}$).
18. **Bilan de REF₂** : Déterminer **littéralement** la puissance thermique totale P_{th2} transférée à SF_2 et la puissance électrique P_{e2} à fournir à REF_2 (on trouve $P_{e2} = 3,3 \text{ kW}$).

B.4 - Taux de performance TP(B) de l'installation

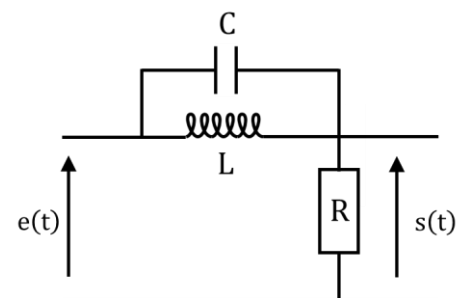
19. À partir des résultats numériques précédents, déterminer numériquement la puissance utile totale à fournir à l'installation pour produire $D_L = 10 \text{ g.s}^{-1}$ de méthane liquide. En déduire la valeur de TP(B).

PARTIE ÉLECTROCINÉTIQUE – FILTRE PASSIF

On considère le montage ci-contre composé d'une résistance, d'une bobine, et d'un condensateur.

On impose en forçage en tension, noté $e(t)$, et la sortie du filtre, notée $s(t)$, est la tension aux bornes de la résistance. Dans tout le problème, on se place dans l'ARQS, on suppose connues les valeurs R , C et L .

1. Sachant que le montage réel est de taille caractéristique L , quelle relation doit vérifier la fréquence d'excitation $e(t)$ pour rester dans l'ARQS ?



On se place en régime harmonique et permanent ; c'est-à-dire qu'on considère une entrée de forme $e(t) = e_0 \cos(\omega t)$. On associe un signal complexe à chaque signal harmonique réel.

2. Représenter un schéma équivalent de ce filtre à basse et haute fréquence, et en déduire sa nature probable.
3. Déterminer la fonction de transfert $\underline{H} = \underline{s}/\underline{e}$ de ce filtre, sous la forme d'un rapport de polynômes d'ordre 2 en ω .
4. Tracer le diagramme de Bode en amplitude de ce filtre. On fera apparaître une pulsation particulière ω_0 pour laquelle la réponse du filtre est d'amplitude nulle.
5. Tracer le diagramme de Bode en phase de ce filtre. On étudiera avec soin le comportement autour de la pulsation ω_0 .
6. On envoie un signal $e(t) = 5 + 3 \cos(\omega_0 t) + 2 \cos(80 \omega_0 t)$. En utilisant les diagrammes de Bode déjà tracés, écrire l'expression approximative de la sortie $s(t)$.

Données concernant la partie CHIMIE :

Masses molaires : $M(S) = 32,1 \text{ g. mol}^{-1}$ $M(Zn) = 65,4 \text{ g. mol}^{-1}$

Rayons ioniques : $R_{S^{2-}} = 184 \text{ pm}$ et $R_{Zn^{2+}} = 74 \text{ pm}$

Paramètre de maille du cristal de type blende ZnS : $a = 541 \text{ pm}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données électrochimiques : $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(H^+/H_2) = 1,23 \text{ V}$

Tableau des données thermodynamiques à 298 K :

	S(s)	Zn(s)	$Zn(OH)_4^{2-}(\text{aq})$	ZnS(s)	$HS^-(\text{aq})$	$H_2O(l)$	$HO^-(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ. mol}^{-1})$			-1500	-203	-18	-285	-230
$S^\circ(\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	+32	+42	-30	+58	+63	+70	-11

Constantes d'acidité :

- Sulfure de dihydrogène, H_2S : $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7$ et $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 7$
- Dioxyde de carbone, CO_2 : $pK_{a3}(CO_2/HCO_3^-) = 6,3$ et $pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

Constantes de solubilité :

- $pK_{s1}(Zn(OH)_2(s)) = 17$
- $pK_{s2}(ZnS(s)) = 20$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de $Zn(OH)_4^{2-}$: $Zn^{2+} + 4 HO^- = Zn(OH)_4^{2-}$ ($K_c = 10^{+16}$)

Figure 1 : Superposition du Diagramme potentiel E-pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute $[Zn(OH)_4^{2-}]$ égale à $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ en l'absence de phase solide.

On prend en compte les espèces suivantes du zinc :

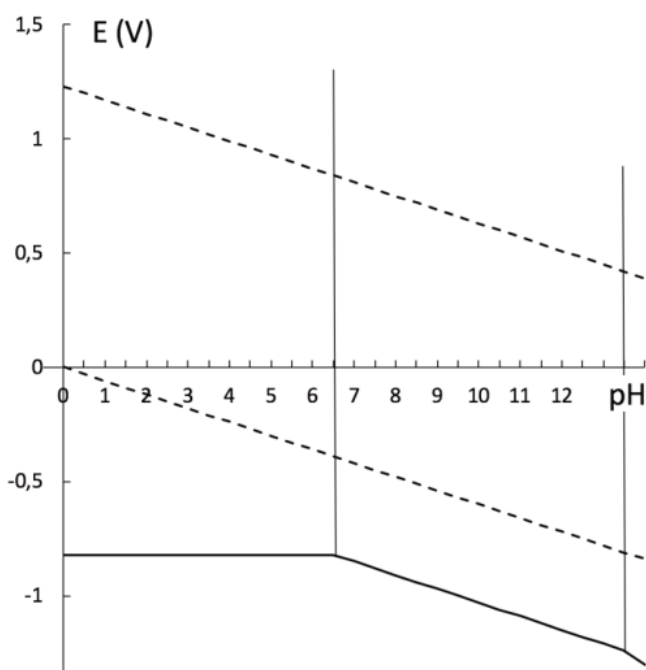
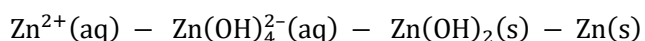
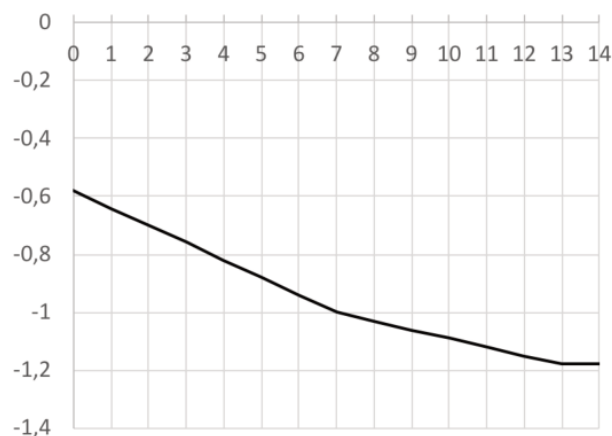


Figure 2 : Diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$.

Les espèces du zinc prises en compte sont :



DOCUMENT RÉPONSE - Cette feuille est à rendre avec la copie

Données concernant la partie THERMODYNAMIQUE :

Point	i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	f
T (°C)	25	7	- 43		7		7		- 63			- 162	- 162
P (bar)	1	1	1	5	5	25	25	100	100	100	1	1	1
état	gaz											gaz	liq

