

DS N°12 du 19 JUIN 2020

FINAL

L'usage de calculatrices est autorisé.

AVERTISSEMENT

- Les données utiles à la résolution du sujet figurent en fin d'énoncé.
- Tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italiques ont pour objectif d'aider à la compréhension du problème.
- Tout résultat fourni dans l'énoncé peut-être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le(la) candidat(e).
- À titre indicatif, une durée pour traiter les questions est indiquée en début de partie.

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.

Une onde électrique est soumise à de nombreux phénomènes dissipatifs lorsqu'elle transporte de l'énergie, ce qui engendre des pertes entre la centrale électrique et le lieu d'utilisation. De nombreux dispositifs sont mis en place pour limiter ces pertes mais elles existent toujours.

*En 1911, Heike Kamerlingh Onnes, physicien néerlandais, et son équipe ont montré que la résistance électrique du mercure devient rigoureusement nulle en-dessous d'une certaine température, appelée **température critique** T_C . On parle alors de supraconducteur. Ces travaux lui valurent le prix Nobel de physique en 1913.*

Ces derniers ont une température critique qui varie en fonction leurs propriétés. On donne dans ci-dessous 1 quelques valeurs de températures critiques de certains matériaux supraconducteurs.

	Al	Hg	Pb	LaFeAs	YBa ₂ Cu ₃ O ₅
T_C (K)	1	4,2	7,2	55	92

Première partie : Refroidissement du supraconducteur (≈ 30 min non non 1h15) Pour arriver à de telles températures critiques, le supraconducteur doit être refroidi en utilisant des procédés sophistiqués. Pour les supraconducteurs haute-température, type cuprates, les températures critiques sont facilement atteignables en utilisant du diazote liquide. Dans cette partie, on étudie le processus de Linde-Hampson de liquéfaction du diazote.

Le principe de la machine est représenté en figure 1.

- Au repère 1, le diazote entre dans le compresseur, noté C, dans l'état 1 à la pression $P_1 = 1$ bar et à la température $T_1 = 290$ K.
- Dans le compresseur, le diazote subit une compression isotherme réversible qui l'amène au repère 2 à la pression $P_2 = 200$ bar.
- Le diazote sortant du compresseur passe dans l'échangeur thermique E (repère 3) où il y est refroidi à pression constante.
- Le détendeur D détend le gaz jusqu'à la pression atmosphérique P_1 . Le détendeur est un simple robinet et ne comporte donc pas de parties mobiles. À sa sortie, le diazote est un mélange de gaz et de liquide.
- Le liquide formé est extrait au niveau du séparateur S et la vapeur saturée (repère 6) est renvoyée dans l'échangeur thermique E. Le repère 5 ne fait pas partie du cycle. Le diazote gazeux est ramené à l'état 1 à la sortie de l'échangeur E.
- Le détendeur D, le séparateur S, l'échangeur E et tous les circuits de liaison sont supposés parfaitement calorifugés. Lors du passage dans le séparateur et l'échangeur thermique, les transformations sont considérées comme isobares.

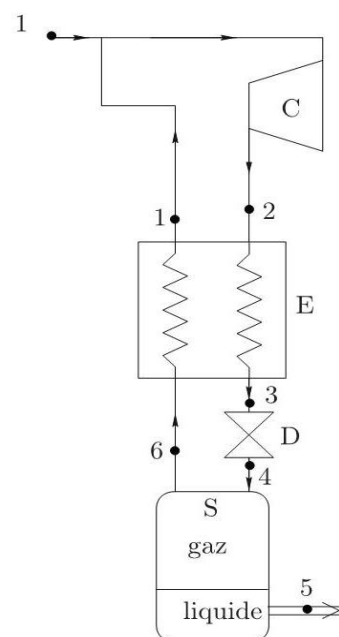


Fig 1 – Cycle de Linde-Hampson

A / Premier et deuxième principes dans un écoulement

Prenons un fluide qui s'écoule en passant d'un état thermodynamique 1 à un état thermodynamique 2. Ce dernier échange de l'énergie avec l'extérieur sous forme de travail et de transfert thermique. L'écoulement est considéré permanent dans toute la suite du problème.

Les principes appliqués à chaque organe s'écrivent

$$\begin{cases} h_s - h_e = w_u + q \\ s_s - s_e = \frac{q}{T_{ext}} + s_c \end{cases} \quad \text{avec } s_c \geq 0$$

A1. Quelle est la signification de chaque terme du système d'équations précédent.

A2. Quelle hypothèse fondamentale permet d'établir ce système ?

B / Étude du cycle

Le diagramme enthalpique (P, h) est donné dans le document réponse/ en dernière page du problème.

B1. Placer les points 1, 2, 5 et 6 sur le diagramme (P, h) du document réponse.

B2. Par lecture graphique, déterminer pour ces points leurs enthalpies et entropies massiques.

On s'intéresse à la validité du modèle du gaz parfait.

B3. Pour un gaz parfait, comparer les isothermes et les isenthalpes dans un diagramme (P, h).

B4. En déduire à partir du diagramme, dans quel domaine de pression on peut considérer le diazote comme un gaz parfait.

On étudie maintenant la transformation 1 \rightarrow 2 dans le compresseur.

B5. Comment se simplifie le deuxième principe pour une transformation isotherme réversible ? En déduire l'expression du transfert thermique massique q_{12} . Faire l'application numérique.

B6. En déduire le travail massique w_{12} fourni par le compresseur au système.

On s'intéresse à l'étude du détendeur (transformation 3 \rightarrow 4) et du séparateur (transformation 4 \rightarrow 6).

On rappelle que l'étape 5 ne fait pas partie du cycle.

B7. Déterminer la nature de la transformation 3 \rightarrow 4.

B8. On note y la fraction massique en **diazote liquide**. À partir du point 4, le diazote est séparé en deux : le liquide d'enthalpie massique h_5 est extrait et le gaz d'enthalpie massique h_6 est envoyé dans l'échangeur thermique. Déterminer l'expression de h_4 en fonction de y , de l'enthalpie massique du liquide h_5 et celle du gaz h_6 .

On regarde maintenant l'échangeur thermique E (transformation 2 \rightarrow 3 et 6 \rightarrow 1). On peut montrer en utilisant le premier principe que

$$h_3 - h_2 + (1 - y) (h_1 - h_6) = 0.$$

B9. En déduire l'expression de y en fonction des enthalpies massiques h_1 , h_2 et h_5 .

Faire l'application numérique.

B10. Calculer numériquement le travail pour extraire 1 kg d'azote liquide.

B11. En utilisant la question B9, placer le point 4 sur le diagramme (P, h). En déduire l'enthalpie massique h_4 et l'entropie massique s_4 .

B12. Placer alors le point 3 sur le diagramme (P, h). En déduire l'enthalpie massique h_3 et l'entropie massique s_3 .

B13. Calculer la différence entre les entropies à l'entrée et à la sortie du détendeur.

En déduire l'entropie massique créée. Préciser l'origine de l'irréversibilité si elle existe.

B14. Sachant que le prix du kWh (kilowatt-heure) en France en 2017 est de 0,15 euros, déterminer l'énergie nécessaire et le coût pour liquéfier un volume de 10 L de diazote.

Deuxième partie : Chimie du supraconducteur (≈ 1h15)

Depuis la découverte du phénomène de supraconductivité, une partie de la recherche dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. En effet, les matériaux actuels nécessitent d'utiliser un système de refroidissement pour obtenir ces températures critiques au maximum de l'ordre de 130K (-140°C). Une partie de la recherche sur ces matériaux consiste à en découvrir de nouveaux qui deviennent supraconducteurs à de hautes températures proches de la température ambiante (matériaux dit à "haute" température critique). En 2008, des chercheurs ont synthétisé des supraconducteurs contenant des atomes de fer ce qui a permis de mieux comprendre ce phénomène et constitue un pas vers la découverte de matériaux hautes températures.

C / Étude cristallographique du fer

À pression ambiante, le fer peut cristalliser sous différentes formes :

- pour des températures inférieures à 912 °C : le fer, appelé fer- α , cristallise dans un système cubique centré (CC). La structure cristallographique est donnée en figure 2;
- pour des températures entre 912 °C et 1538 °C : le fer, appelé fer- γ , cristallise dans un système cubique faces centrées (CFC).

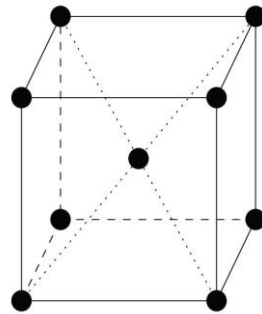


Fig2- Structure cubique centré (CC)

C1. Représenter la maille élémentaire de type CFC.

C2. Pour les deux structures, quel est le nombre d'atomes de fer par maille ?

C3. Dans chaque structure, comment s'effectue le contact entre les atomes dans le cas de la compacité maximale ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique r dans chacune des structures dans cette situation particulière.

C4. En déduire les masses volumiques théoriques du fer- α et du fer- γ .

On donne la structure d'un supraconducteur haute température contenant du fer, du baryum et de l'arsenic, de formule chimique $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$ (figure 3). On représente aussi une coupe selon la diagonale (ABCD) de la maille rectangulaire pour plus de clarté.

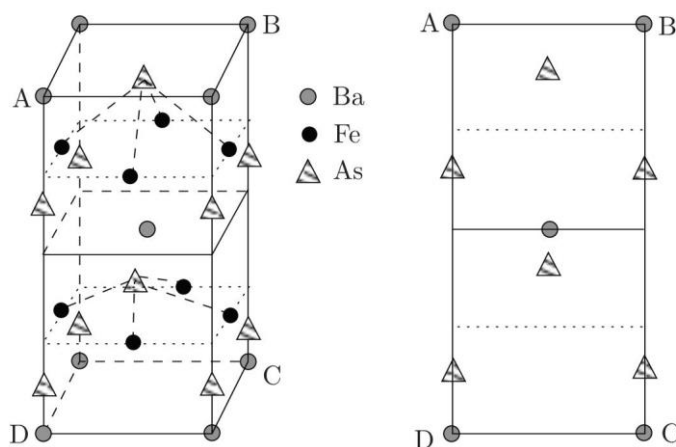


FIG. 3 - Représentation d'une maille de la structure cristallographique de $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$ et une coupe selon (ABCD).

C5. Calculer le nombre d'atomes de baryum (Ba), de fer (Fe) et d'arsenic (As) dans une maille du supraconducteur représenté figure 3.

C6. En déduire la formule de l'alliage du supraconducteur pour laquelle x est le plus petit entier possible.

D / Stabilité du fer en solution aqueuse

Les espèces prises en compte sont : Fe(s) , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée figure 4. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^0 = 1 \text{ bar}$.

D1. Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure 4 de l'énoncé.

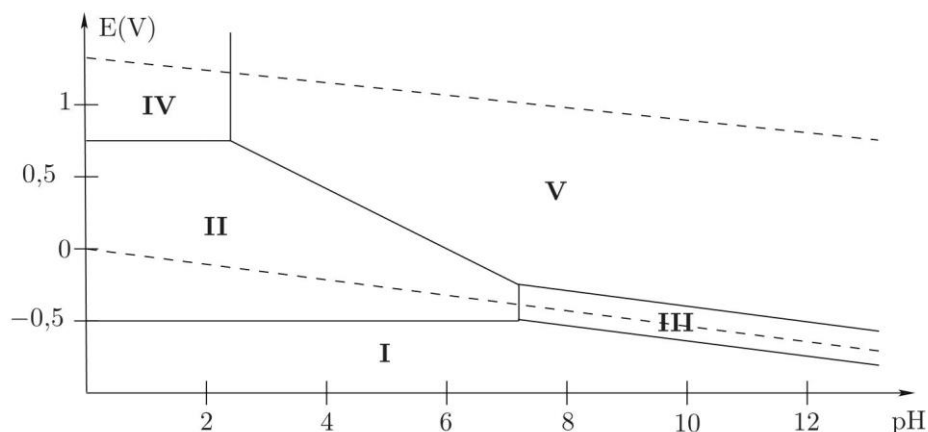


Fig-4 Diagramme E-pH du fer

D2. Identifier les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), et placer l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.

D3. Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.

D4. Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure-4.

E / Détermination expérimentale de la composition de $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$

Lorsque l'on veut construire des câbles supraconducteurs pour transmettre l'énergie électrique par exemple, plusieurs phénomènes physiques et chimiques sont à prendre en compte. Par exemple, pour des supraconducteurs contenant du fer, le nombre d'atomes fer ne doit pas être trop élevé (3-4 atomes par maille), sinon ces derniers peuvent faire perdre au matériau son état supraconducteur à cause de leurs effets magnétiques.

Les supraconducteurs de formule générale $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$ contiennent des atomes de fer en proportions variables. Dans cette partie, on prendra un supraconducteur particulier où $x = 1$ et $z = 2$. La détermination expérimentale de sa composition peut s'effectuer en réalisant l'expérience suivante :

- On dissout 100 g d'une pastille supraconductrice BaFe_yAs_2 dans une solution d'acide chlorhydrique molaire;
- On réalise ensuite un dosage potentiométrique des ions Fe^{2+} par une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration connue $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est maintenu constamment proche de 0.

E1. En s'appuyant sur le diagramme E-pH, quelle réaction d'oxydoréduction s'attend-on à observer pour le fer en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$? Calculer numériquement la constante d'équilibre de cette réaction. Pour le montage potentiométrique, on utilise une électrode de platine et une électrode au calomel saturé.

E2. Pourquoi a-t-on besoin de deux électrodes ?

On s'intéresse maintenant au dosage à proprement parler. **CETTE PARTIE NE SERA PAS A TRAITER**

E3. Quelle(s) propriété(s) doit présenter une réaction si l'on souhaite l'utiliser pour un dosage ?

E4. Écrire l'équation chimique du dosage sa constante d'équilibre est $K = 4 \cdot 10^{61}$

On donne la courbe potentiométrique obtenue expérimentalement en figure 5.

E5. Comment aurait-on pu repérer l'équivalence visuellement ?

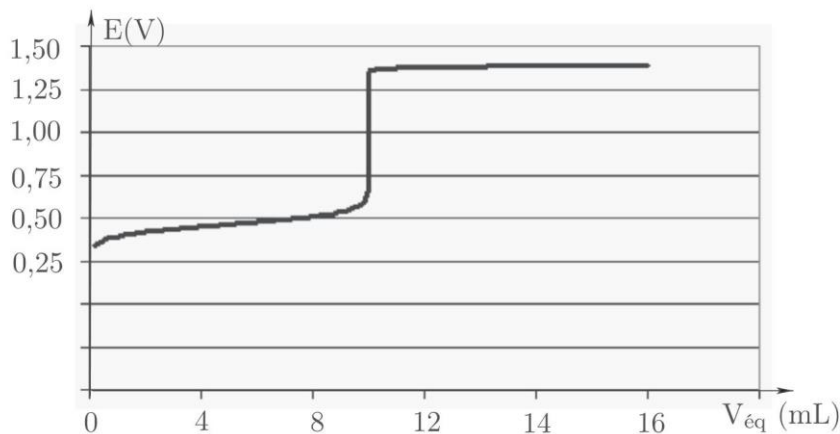


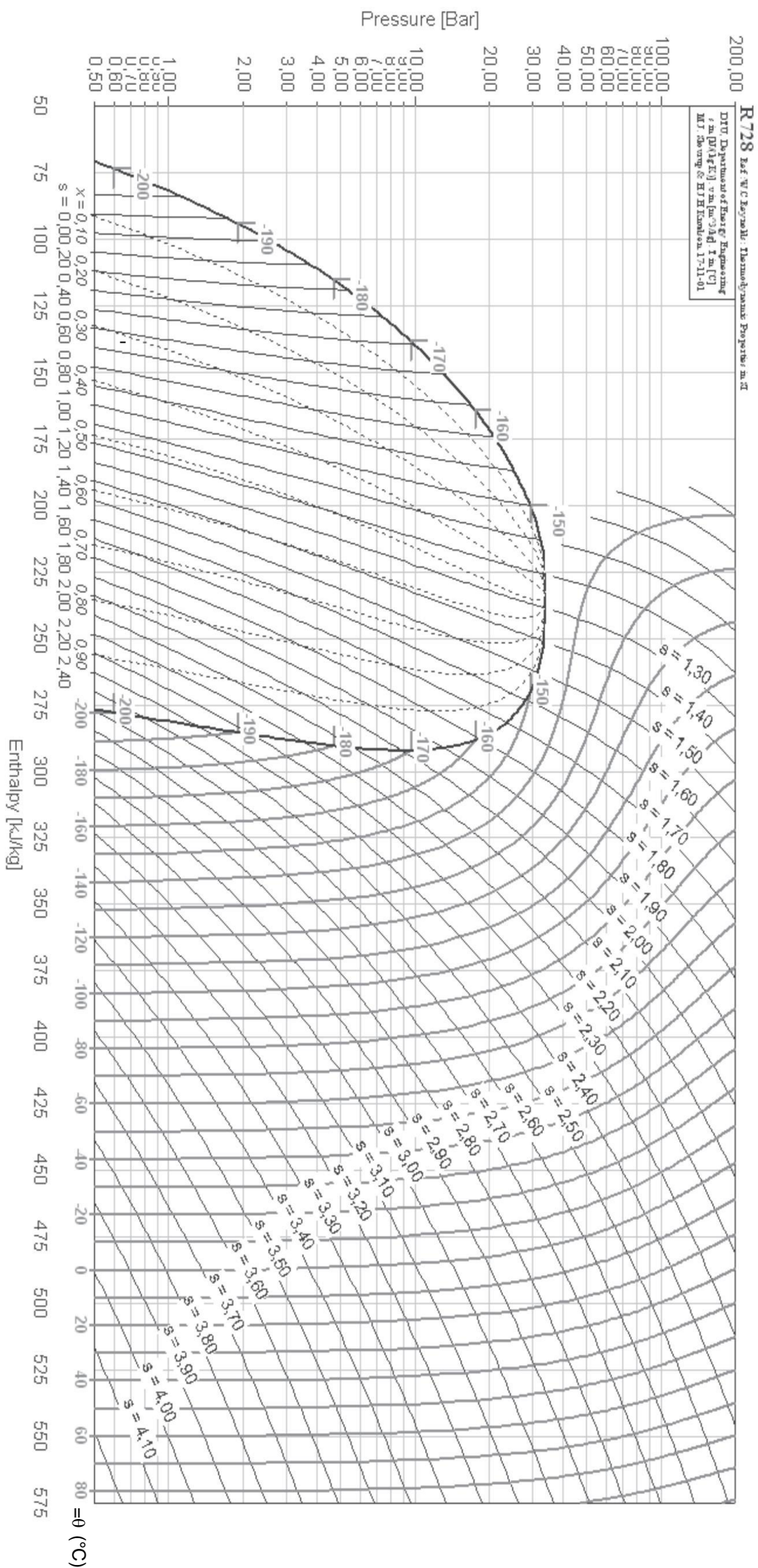
Fig-5 courbe potentiométrique

E6. À partir des différentes équations chimiques et de la courbe potentiométrique, déterminer la quantité initiale d'ions Fe^{2+} .

E17. Un autre dosage non décrit ici permet d'obtenir la quantité de matière d'ions Baryum dans la pastille : $n(\text{Ba}^{2+}) = 0,25 \text{ mol}$. En déduire la valeur de y .

DONNÉES

- Masse d'un électron : $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- Masse volumique du diazote liquide : $\rho(\text{N}_2) = 8,1 \times 10^2 \text{ kg.m}^{-3}$;
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Élément fer :
 - Numéro atomique : $Z = 26$;
 - Masse molaire : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - Rayon atomique : $r_{\text{Fe}} = 124 \text{ pm}$;
- Constante de Faraday : $F = 9,7 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$;
- Produits de solubilité à 298 K :
 - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})) = 7,9 \times 10^{-15}$;
 - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})) = 6,3 \times 10^{-38}$;
- Potentiels rédox standards à 298 K :
 - $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$;
 - à 25°C , $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$;
- Masses molaires :
 - Baryum : 137 g.mol^{-1} ;
 - Arsenic : 75 g.mol^{-1} .



INDUCTION

Exercice 1

Une bobine de longueur 50 cm, comprenant 1 000 spires de diamètre 4 cm, est parcourue par un courant d'intensité 30 mA. On donne $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ usi}$

- 1- Cette bobine se comporte-t-elle comme un solénoïde long ? Justifier brièvement
- 2- Représenter une vue de dessus de cette bobine. Y préciser (en fonction du sens du courant choisi) la face sud et la face nord. Représenter le champ magnétique à l'intérieur de la bobine.
- 3- Calculer l'intensité du champ magnétique à l'intérieur du solénoïde.
- 4- L'axe du solénoïde est perpendiculaire au méridien magnétique.

4.1. En absence de courant quel sens prend une petite aiguille aimantée mobile autour d'un axe vertical placée au centre du solénoïde.

4.2. Sachant que la valeur de la composante horizontale du champ magnétique terrestre est $B_T = 2 \cdot 10^{-5} \text{ T}$ déterminer l'angle que fait alors l'aiguille avec l'axe du solénoïde lorsque le courant passe. (Schéma et orientation demandés)

Exercice 2

Un fil conducteur en cuivre OA rigide et homogène, de masse m, de longueur L, est suspendu par son extrémité supérieure en O à un axe fixe Δ , autour duquel il peut tourner sans frottement ; sa partie inférieure plonge dans une cuve contenant du mercure lui permettant de faire partie d'un circuit électrique comprenant un rhéostat et un générateur de tension continue G qui plonge dans une région où règne un champ magnétique uniforme B orthogonal au plan de la figure. En fermant l'interrupteur K, un courant électrique d'intensité I traverse le fil OA et celui-ci prend la position indiquée par le schéma ci-contre.

- 1- Représenter les forces exercées sur le fil.
- 2- Indiquer sur le schéma le sens du courant électrique.
- 3- En appliquant la condition d'équilibre à la tige, Calculer l'angle α que fait le fil conducteur avec la verticale.

On donne $I = 5 \text{ A}$, $L = 25 \text{ cm}$, $m = 8 \text{ g}$ et $\| B \| = 0,05 \text{ T}$.

