

SESSION 2023

AGREGATION CONCOURS EXTERNE SPECIAL

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.
Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.**

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101A	0590

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101B	0591

Partie à dominante Physique

DES MESURES DU TEMPS AU COURS DES TEMPS

La mesure fiable du temps a longtemps constitué une difficulté expérimentale. Pourtant dès l'antiquité des objets ont été construits pour permettre une telle mesure. C'est le cas des clepsydras dont le fonctionnement sera étudié dans la première partie de ce problème avant de s'intéresser à un autre objet qui a progressivement remplacé ces clepsydras : le sablier.

Cependant il est aussi apparu que la mesure du temps pouvait se faire à travers l'observation des oscillations d'un pendule : cette propriété fera l'objet de la deuxième partie du problème.

La troisième partie du problème s'intéressera au fonctionnement d'une horloge qui utilise comme énergie celle qu'elle peut obtenir du fait de faibles variations de température de l'air ambiant.

Enfin la quatrième partie traitera des dérives attendues de certaines horloges.

Le problème comporte donc quatre parties (indexées par les lettres **A**, **B**, **C** et **D**) totalement indépendantes entre elles. La copie doit être lisible, l'identification de la question traitée doit être évidente. La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Formulaire

$$\cos^2 A = (1 + \cos 2A)/2$$

$$\sin^2 A = (1 - \cos 2A)/2$$

$$\sin 2A = 2 \cos A \sin A$$

$$\text{Pour un champ vectoriel } \vec{A} : (\vec{A} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{A} = \vec{\text{grad}} \left(\frac{\|\vec{A}\|^2}{2} \right) + (\vec{\text{rot}} \vec{A}) \wedge \vec{A}$$

Données utiles

Accélération de la pesanteur à Paris : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Pression atmosphérique au niveau de la mer : $p_{\text{atm}} = 101,3 \text{ kPa}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse molaire du chloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) : $M = 64,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pression de vapeur saturante du chloroéthane à $\Theta_0 = 293,15 \text{ K}$ (correspondant à 20°C) : $p_0 = 133,3 \text{ kPa}$.

Enthalpie de vaporisation du chloroéthane entre 273 et 350 K : $\Delta H^{\text{liq.} \rightarrow \text{vap.}} = 24,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Température critique du chloroéthane : $\Theta_c = 460,35 \text{ K}$ (correspondant à $187,2^\circ\text{C}$).

A- Clepsydre ou sablier ?

I/Principe d'une clepsydre

Dès l'antiquité, des clepsydes étaient utilisées pour mesurer des durées. Pour cela un liquide (en général de l'eau) s'écoule à travers l'orifice d'un récipient percé. Celui-ci se vide alors dans un second récipient, la mesure du volume de liquide déversé dans ce second récipient est alors directement liée au temps écoulé pendant ce déversement.

Une modélisation élémentaire de ce système est proposée ici sous la forme d'un cylindre droit d'axe vertical ascendant Oy et de rayon R_c (figure 1). À la base de ce cylindre un orifice circulaire de rayon r est percé pour permettre l'écoulement du fluide qui est assimilé à de l'eau. L'ensemble est placé dans le champ de pesanteur terrestre dont l'accélération est $\vec{g} = -g\vec{u}_y$ et se trouve dans une atmosphère à la pression p_{atm} . Le jet se formant en sortie de l'orifice de rayon r est un jet libre c'est à dire qu'il se trouve directement au contact de l'atmosphère. La hauteur d'eau dans le cylindre supérieur est notée $h(t)$ comme indiqué sur la figure 1.

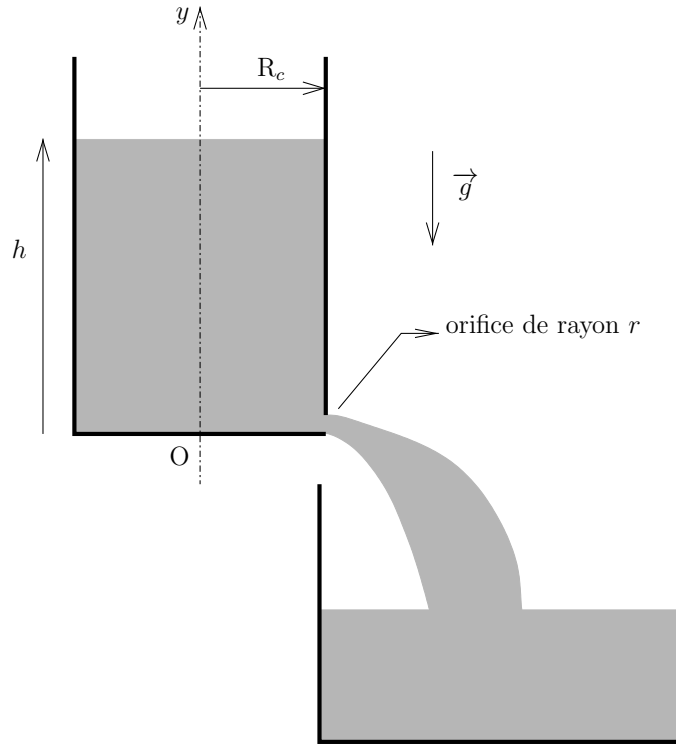


FIGURE 1 – Modèle de clepsydre

On rappelle l'équation de Navier-Stokes pour l'écoulement d'un fluide visqueux (viscosité dynamique η) et incompressible de masse volumique μ . Cette équation fait apparaître le champ de vitesses $\vec{v}(\vec{r}, t)$ (description eulérienne) et le champ de pression $p(\vec{r}, t)$ (toujours en description eulérienne).

$$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = - \text{grad } p + \mu \vec{g} + \eta \Delta \vec{v}$$

On notera $v_s(t)$ la vitesse supposée uniforme du fluide au niveau de l'orifice de sortie du cylindre supérieur.

1. Donner la signification physique de chacun des cinq termes de cette équation.
2. Dans le cas d'un liquide homogène (c'est à dire de masse volumique uniforme dans le liquide), sans viscosité et pour un écoulement considéré comme quasi-stationnaire, montrer que la grandeur $\frac{p}{\mu} + gy + \frac{v^2}{2}$ est uniforme sur une ligne de courant de l'écoulement.
3. Montrer que cette relation traduit aussi une conservation de l'énergie du fluide au cours de son écoulement. Pour cela on donnera une signification énergétique à chacun des trois termes de la relation précédente.
4. Justifier que pour le fluide utilisé, le débit volumique se conserve au cours de l'écoulement dans le cylindre supérieur et en déduire une relation liant $\frac{dh}{dt}$, $v_s(t)$, R_c et r .
5. On suppose ici que la viscosité du fluide est négligeable et que l'écoulement peut être considéré comme quasi-stationnaire, déduire de ce qui précède que

$$gh(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} v_s^2(t)$$

6. À l'aide des deux équations précédentes, obtenir l'équation différentielle vérifiée par $h(t)$.
7. À l'instant initial, la hauteur d'eau dans le cylindre supérieur vaut h_0 . Résoudre l'équation différentielle précédente et montrer que

$$h(t) = \left(\sqrt{h_0} - \alpha t \right)^2$$

où α est un coefficient positif à exprimer à l'aide des grandeurs g , r et R_c .

8. En déduire l'expression de $v_s(t)$ et celle du débit volumique $D_v(t)$ sortant du cylindre supérieur. Peut-on alors considérer que le volume déversé dans le récipient inférieur est proportionnel au temps écoulé ?
9. Montrer que dans le cas où $R_c \gg r$, la formule de Toricelli, qui s'écrit $v_s = \sqrt{2gh}$, est vérifiée.
10. Pour éviter que le débit ne dépende du temps, la modification suivante est envisagée : le récipient supérieur possède toujours la symétrie de révolution autour de l'axe Oy mais son rayon R_c est maintenant une fonction de y . Le profil $R_c = R_1(y)$ est choisi de sorte que le débit volumique sortant de ce récipient (toujours par l'orifice de rayon r à sa base) soit constant au cours du temps. À l'aide des équations obtenues aux questions 4. et 5., donner la loi $R_1(y)$ qui respecte cette condition supplémentaire. Sachant qu'à l'instant initial, la hauteur h d'eau dans le récipient vaut h_0 , que $R_1(y = h_0) = R_0$, exprimer le résultat sous la forme

$$R_1(y) = \frac{A_1}{\left(1 - \beta_1 \frac{y}{h_0} \right)^{\gamma_1}}$$

où les coefficients A_1 et β_1 seront reliés aux caractéristiques r et R_0 et où sera précisée la valeur de γ_1 . Donner sur un schéma l'allure d'un tel récipient.

II/ Le choix du sablier

Le sablier s'est finalement imposé pour mesurer des durées car la vitesse d'écoulement du sable possède la propriété d'être pratiquement indépendante de la hauteur de sable au dessus de l'orifice. Ce résultat diffère de celui de l'écoulement d'un liquide comme dans le cas de la clepsydre. C'est cette propriété qui va être étudiée dans cette partie.

Pour cela on considère un cylindre droit de rayon R_c , d'axe vertical Oy rempli de sable. Pour l'instant aucun

écoulement de sable n'est envisagé. Le dispositif est représenté sur la figure 2.

Lorsqu'on mesure la pression à la base d'un cylindre rempli de sable (ou d'un autre matériau granulaire) sur une hauteur h , on constate que la pression exercée par le sable au fond du réservoir est plus faible que celle qu'exercerait un liquide (de même masse volumique que le sable) remplissant le même réservoir sur une même hauteur h .

Un modèle proposé par Jules Janssen en 1895 permet de calculer la pression au fond d'un cylindre rempli de sable au repos. Ce modèle simple repose sur plusieurs hypothèses :

- le milieu granulaire (ici du sable) est assimilé à un milieu continu de masse volumique μ_s ;
- une pression p_v appliquée verticalement sur le milieu granulaire génère une pression radiale horizontale p_r , proportionnelle à p_v : $p_r = \kappa p_v$ où κ est une constante ;
- les frottements entre le milieu granulaire et les parois latérales sont à la limite du glissement; ainsi la norme dR_T de la force de frottement tangentielle exercée par un petit élément de la paroi sur le milieu est proportionnelle à la norme dR_N de la force de frottement normale exercée par le même petit élément de la paroi sur le milieu : $dR_T = f dR_N$ avec f le coefficient de frottement entre la paroi et les grains.

11. En s'appuyant sur le modèle de Janssen et la répartition des forces sur le cylindre, proposer, sans aucun calcul, une explication au fait que lorsque l'on remplit le récipient de sable, la force supplémentaire subie de la part du sable par le fond du cylindre est inférieure au poids du sable versé. Quelle conséquence cela peut-il avoir pour la mesure de la masse de grains contenue dans un silo par exemple ?

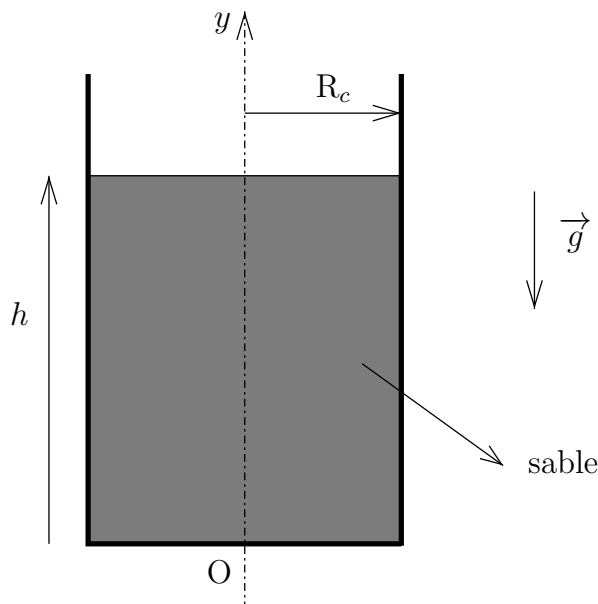


FIGURE 2 – Cylindre rempli de sable

12. En quoi le modèle de Janssen diffère-t-il fondamentalement de la modélisation du sable par un fluide ?
13. En écrivant la condition d'équilibre d'une tranche de sable comprise entre les cotes y et $y + dy$ déterminer l'équation différentielle que vérifie la fonction $p_v(y)$. Les coefficients de cette équation seront exprimés à l'aide des paramètres μ_s , g , R_c , κ et f .

14. En notant p_{atm} la pression en $y = h$, déduire la loi $p_v(y)$ dans le sable. On fera apparaître une longueur caractéristique Λ . Donner une valeur numérique pour Λ pour $\kappa = 0,6$ et $f = 0,32$ lorsque $R_c = 1$ m puis $R_c = 1$ cm.

On considérera dans la suite que $h \gg \Lambda$.

15. Décrire l'évolution de la pression verticale p_v avec y dans les deux domaines $(h - y) \ll \Lambda$ (haut du cylindre) et $(h - y) \gg \Lambda$ (fond du cylindre).
16. Montrer qu'aux grandes profondeurs la pression tend vers une valeur limite indépendante de la hauteur h de sable dans le cylindre. Comparer cette valeur limite à celle mesurée au fond d'un récipient de même taille rempli de la même manière (hauteur h) mais par un liquide (de même masse volumique que le sable). Proposer une interprétation physique de l'échelle de longueur Λ .
17. Dans un sablier, on peut considérer qu'un petit trou de rayon r est percé à la base du cylindre de rayon R_c pour permettre l'écoulement du sable. À l'aide du résultat précédent expliquer pourquoi, dans certaines conditions sur les dimensions du sablier que l'on précisera, le débit d'écoulement du sable par cet orifice peut être considéré comme indépendant de la hauteur de sable dans le sablier. Les conditions précédentes sont-elles bien vérifiées pour un sablier usuel (par exemple comme ceux que l'on utilise parfois en cuisine) ? Justifiez votre réponse.

B- Quelques propriétés des horloges à pendule

Jusqu'au XIV^{ème} siècle, la mesure du temps est essentiellement effectuée à l'aide de clepsydres, de sabliers ou de cadrans astronomiques. Au milieu du XIV^{ème} siècle apparaissent les premières horloges mécaniques (horloges à foliot). Une horloge est constituée de quatre éléments :

- i) une source d'énergie (par exemple l'énergie potentielle d'un poids qu'on laisse descendre),
- ii) un ensemble de rouages permettant la distribution de l'énergie à l'échappement et l'affichage de l'heure par transmission du mouvement aux aiguilles,
- iii) l'échappement, qui transforme l'apport d'énergie continu de la source en impulsions discrètes ;
- iv) un organe régulateur, en pratique un oscillateur, permettant d'imposer aux impulsions une durée constante.

La propriété essentielle de l'organe régulateur est son *isochronisme*, c'est-à-dire le fait que la période des oscillations ne dépende pas de leur amplitude. On étudie dans cette partie l'isochronisme des oscillations d'un pendule utilisé comme régulateur d'un mouvement d'horlogerie.

I/ Oscillations d'un pendule simple idéal

On considère un pendule simple constitué d'un fil de fer inextensible de longueur l_0 dont on néglige la masse, et d'une masse m que l'on supposera ponctuelle en P. L'autre extrémité du fil est fixée au point O immobile dans le référentiel d'étude supposé galiléen. Le pendule, écarté à l'instant $t = 0$ de sa position d'équilibre d'un angle $\alpha_0 > 0$ ($\alpha_0 \in [0, \pi]$) par rapport à la verticale (axe Oy, angles orientés repérés par rapport à la position d'équilibre, pendule au repos le long de Oy) et lâché sans vitesse initiale, oscille ensuite librement sous l'effet de l'accélération de la pesanteur $\vec{g} = -g\vec{u}_y$, où $\vec{u}_y$ est un vecteur unitaire de la direction verticale orienté vers le haut (figure 3). À un instant t , on note $\alpha \equiv \alpha(t)$ la position angulaire de la masse repérée par rapport à l'axe Oy. Par ailleurs, on note $\dot{\alpha} \equiv \frac{d\alpha(t)}{dt}$ et $\ddot{\alpha} \equiv \frac{d^2\alpha(t)}{dt^2}$.

a. Description du mouvement

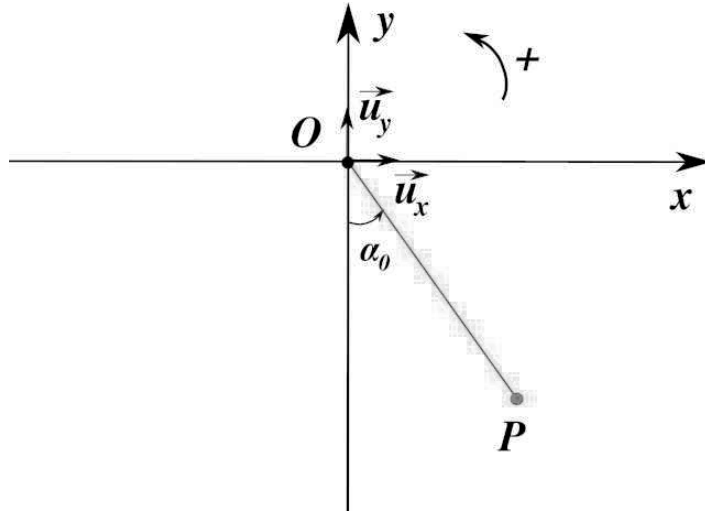


FIGURE 3 – Oscillation d'un pendule simple.

18. Exprimer l'énergie mécanique E de $\{S\}$ constitué par la masse supposée ponctuelle, en fonction de α et $\dot{\alpha}$ à un instant t , puis en fonction de α_0 en justifiant soigneusement le raisonnement. On prendra l'énergie potentielle de $\{S\}$ nulle au point le plus bas de la trajectoire.
19. Montrer que l'équation du mouvement de $\{S\}$ peut s'écrire :

$$\ddot{\alpha} + \omega_0^2 \sin \alpha = 0,$$

où ω_0 est une quantité que l'on exprimera en fonction des données du problème. Préciser la dimension de ω_0 .

Dans la suite, on se place dans la situation où le pendule oscille.

b. Période des oscillations

20. On rappelle que le pendule est écarté à l'instant $t = 0$ d'un angle $\alpha_0 > 0$ ($\alpha_0 \in [0, \pi]$) par rapport à la verticale et lâché sans vitesse initiale. Montrer qu'à tout instant t , la vitesse angulaire du pendule s'écrit :

$$\dot{\alpha} = \pm \omega_0 \sqrt{2(\cos \alpha - \cos \alpha_0)}$$

21. Au bout de quelle fraction de la période T des oscillations le pendule passe-t-il pour la première fois par la verticale ? A quel signe de l'équation de la question précédente cette phase du mouvement correspond-elle (justifier) ?
22. Montrer que la période des oscillations peut s'écrire comme

$$T = \frac{T_0}{\pi} \int_0^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{\sqrt{\sin^2(\alpha_0/2) - \sin^2(\alpha/2)}}$$

où $T_0 = 2\pi/\omega_0$.

23. En posant $x = \sin(\alpha_0/2)$ et en introduisant une nouvelle variable $\psi \in [0; \pi[$ telle que $\sin(\alpha/2) = x \sin \psi$, montrer que la période des oscillations devient : $T = \frac{2T_0}{\pi} K(x)$, avec

$$K(x) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \psi}}$$

c. Isochronisme des petites oscillations

On suppose que les oscillations sont de faible amplitude : $\alpha_0 \ll 1$.

- 24.** En effectuant un développement limité de $K(x)$ au voisinage de $x = 0$, montrer qu'au premier ordre en x , la période des oscillations est $T \approx T_0$ et en déduire l'isochronisme des petites oscillations.
- 25.** Application numérique : quelle longueur de fil faut-il choisir pour un pendule oscillant avec une période $T_0 = 2 \text{ s}$?

d. Corrections de la période du pendule en tenant compte de l'amplitude

On a jusqu'ici considéré le pendule idéal et vérifié l'isochronisme des petites oscillations. Nous proposons maintenant d'étudier l'effet de l'amplitude de ces oscillations sur la période du pendule. Dans ce but, on écrira la période du pendule réel sous la forme $T = T_0(1 + \Delta T/T_0)$, où T_0 est la période du pendule idéal (faible amplitude), et $\Delta T/T_0$ la correction relative de la période à apporter.

- 26.** Reprendre le développement limité de $K(x)$ question (**23.**) et le mener à l'ordre $O(x^2)$.
- 27.** Montrer que la correction à apporter à la période à l'ordre 2 est :

$$\Delta T/T_0 = \frac{\alpha_0^2}{16}$$

de sorte que $T \simeq T_0 \left(1 + \frac{\alpha_0^2}{16}\right)$ (Formule de Borda).

- 28.** Toujours avec $T_0 = 2 \text{ s}$, calculer T pour $\alpha_0 = 15^\circ$ et commenter le résultat obtenu.

On donne ci-dessous le résultat de simulations numériques qui permettent de comparer la période T exacte comme calculée à la question **22.** et celle calculée selon la formule de Borda en fonction de l'angle α_0 dont est écarté de la verticale le pendule lorsqu'il est lâché sans vitesse initiale. Le second graphe de cette figure n'est qu'un agrandissement d'une partie du premier graphe. Sur ces figures, les périodes ont été normalisées à la période T_0 définie à la question **22.**

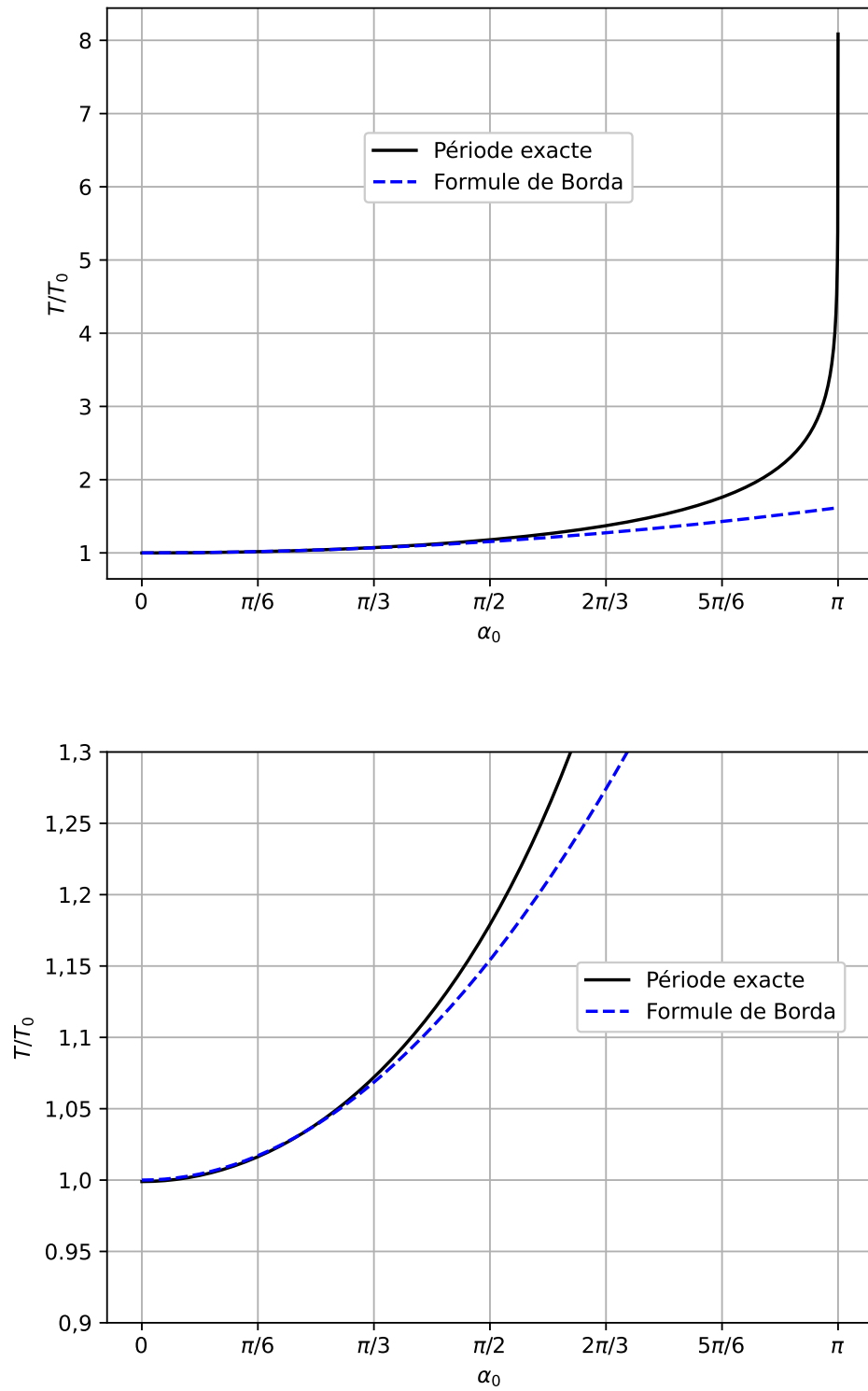


FIGURE 4 – Période d'un pendule en fonction de α_0 : calcul exact et formule de Borda

II/ La mesure de g avec un pendule

Un expérimentateur souhaite mesurer la valeur de l'accélération de la pesanteur g à Paris à l'aide de la mesure de la période d'un pendule de longueur $\ell = 1,0\text{ m}$.

29. Dans un premier temps, il mesure la période T du pendule mais il l'assimile à la période des petites oscillations T_0 qui est reliée à g (cf 24.). À l'aide des courbes de la figure 4, évaluer l'erreur relative faite sur la période lorsque l'expérimentateur utilise un pendule écarté initialement de la verticale d'un angle $\alpha_0 = \frac{\pi}{3}$ et lâché sans vitesse initiale. En déduire l'erreur relative sur la mesure de g . Mêmes questions quand il utilise un pendule écarté initialement de la verticale d'un angle $\alpha_0 = \frac{\pi}{2}$.
30. À ce stade, un théoricien lui fait remarquer que pour des angles α_0 importants il ne peut pas assimiler la période du pendule à T_0 mais que la formule de Borda (cf.27.) lui permet d'obtenir T_0 à partir de la mesure de T . L'expérimentateur reprend alors son cahier de manipulations et utilise la période qu'il a mesurée dans le cas où $\alpha_0 = \frac{\pi}{2}$ (cf.29.). Toujours à l'aide des courbes de la figure 4, quelle erreur relative obtient-il cette fois sur la détermination de g ?
31. On constate sur les courbes précédentes que la formule de Borda donne une bonne approximation de la période du pendule pour des angles α_0 inférieurs à $\frac{\pi}{3}$. L'expérimentateur qui utilise la formule de Borda pour déterminer g peut donc être confiant dans sa mesure tant que $\alpha_0 < \frac{\pi}{3}$, ce qu'on suppose réalisé. Lors de l'expérience, la détermination de l'angle α_0 est faite à l'aide d'un rapporteur gradué en degrés (1 graduation à chaque degré) alors que la longueur ℓ et la période du pendule sont supposées connues parfaitement. Exposer comment, à l'aide d'une méthode de simulation numérique de variations aléatoires (méthode de Monte-carlo), on peut avoir accès à une valeur de g et à son incertitude-type.

C- Les horloges « vivant de l'air »

Certaines horloges utilisent l'air ambiant comme source d'énergie venant alimenter le système d'échappement, du fait de ses variations de température (d'où le terme « vivant de l'air »). C'est le cas de l'Autodynamische Uhr conçue en 1880 par Friedrich Ritter Von Loessel et dont il a existé 14 exemplaires en Europe (dont une à Paris), ou de l'horloge Atmos II de l'entreprise d'horlogerie suisse Jaeger-LeCoultre®, commercialisée depuis 1937 et vendue à plusieurs centaines de milliers d'exemplaires. Dans cette partie, on s'intéresse au fonctionnement de la source d'énergie d'une horloge de type Atmos.

La planche 1 en fin de sujet présente le principe de fonctionnement de l'horloge. Le moteur qui permet de la remonter est un soufflet extensible maintenu sous pression par un ressort et qui contient du chloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) sous forme biphasée liquide et gazeuse à la même température que l'air ambiant. Les variations de température de ce dernier provoquent un changement de pression à l'intérieur du soufflet : ce dernier s'allonge ou se raccourcit selon que la température augmente ou diminue (voir les croquis de droite de la planche 1). Ce mouvement de va-et-vient est mis à profit pour remonter le mécanisme de l'horloge.

Dans la suite, on modélisera le soufflet par un piston de longueur L et de diamètre intérieur $d_p = 10\text{ cm}$. On notera S_p la section du piston. La longueur L_0 est la longueur du piston lorsque la pression de vapeur saturante qui règne à l'intérieur du soufflet est égale à la pression atmosphérique p_{atm} qui règne à l'extérieur de l'horloge. La raideur du ressort maintenant le soufflet est $k = 24\text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$. L'ensemble piston + ressort est schématisé sur la figure 5

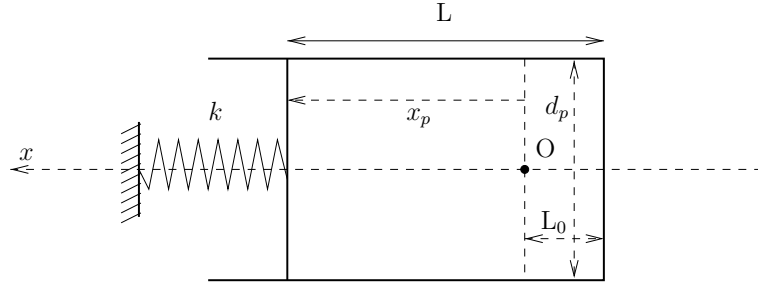


FIGURE 5 – Schéma modélisé du piston et du ressort

Le soufflet (piston) est relié à une chaîne enroulée sur un tambour (voir planche 1). La chaîne subit un mouvement de va-et-vient en fonction de l'expansion ou de la contraction du soufflet (et donc des variations de température).

Le tambour est relié à une roue dentée (pignon 1) par un axe Δ_1 (voir planche 1). Cette roue dentée entraîne une deuxième (pignon 2), elle-même solidaire d'un barillet qui contient un ressort spiral, dont l'une des extrémités est fixée sur la partie extérieure, et dont l'autre est fixée à l'axe Δ_2 (voir l'image en bas de planche 1).

Pour qu'il ne revienne pas en arrière lors des va-et-vient du piston, le tambour est équipé d'un système de cliquets (non représenté sur la figure du bas de la planche 1) l'autorisant à tourner dans le sens du remontage du ressort, et pas dans le sens inverse. Ainsi, lors de la rotation du pignon 2, induite par la rotation du pignon 1, le ressort spiral s'enroule autour de l'axe Δ_2 et stocke l'énergie sous forme d'énergie potentielle élastique. Un mécanisme empêche la détérioration du ressort lorsque celui-ci est tendu au maximum. L'axe Δ_2 du pignon 2 est relié à un ensemble de rouages et au mécanisme d'échappement de l'horloge (non représentés), qui est régulé par un pendule de torsion et permet la récupération périodique de l'énergie stockée par le ressort spiral.

Le centre de la roue dentée 1 (pignon 1) est le point O_1 , le centre de la roue dentée 2 (pignon 2) est le point O_2 . Les trois directions d'espace sont repérées par le trièdre direct $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$. On donne le diamètre du pignon 1 : $d_1 = 1,85$ cm ; le diamètre du tambour : $D = 1,3$ cm ; le diamètre du pignon 2 : $d_2 = 0,6$ cm (voir planche 1). Le couple de rappel du ressort s'écrit $\vec{C}_r = C_r \vec{u}_z$.

Dans toute cette partie, Θ désigne la température, exprimée en Kelvin (K)

I/ Le moteur à changement de phase de l'horloge Atmos

Le chloroéthane contenu dans le soufflet existe à l'équilibre sous deux phases, liquide (phase α) et vapeur (phase β). Les deux phases sont à la même température Θ et à la même pression p . La température Θ est aussi celle du milieu extérieur. On appelle enthalpie massique de changement d'état à la température Θ la quantité $h_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} / M$, où $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ est l'enthalpie molaire de changement d'état et M la masse molaire du corps considéré. La variation de la pression du système diphasé en fonction de sa température est donnée par la formule :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{h_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Theta(v_\beta - v_\alpha)},$$

où $v_{\alpha,\beta}$ désigne le volume massique des phases α et β , respectivement.

32. À partir de la formule ci-dessus, établir l'expression de la pression de vapeur saturante $p_{sat}(\Theta)$ du chloroéthane à la température Θ d'équilibre du mélange diphasé, en fonction de la température d'ébullition Θ_{eb} du chloroéthane à pression atmosphérique, de la pression atmosphérique p_{atm} , et d'un paramètre Ω homogène à une température que l'on explicitera. On se placera loin du point critique de sorte que $v_{liq} \ll v_{vap}$. On considèrera que la vapeur de chloroéthane se comporte comme un gaz parfait dans la gamme de températures considérée et on admettra également que l'enthalpie de changement d'état est constante sur cette gamme.
33. En déduire l'expression de la température d'ébullition Θ_{eb} du chloroéthane à pression ambiante, de p_{atm} , et de la pression de vapeur saturante p_0 à la température Θ_0 .
34. Application numérique : calculer la valeur de Ω , puis celle de Θ_{eb} pour Θ_0 correspondant à 20°C. Commenter cette valeur par rapport à l'utilisation de l'horloge dans les conditions de pression et de température ambiantes à Paris.
35. Décrire ce qu'il arrive au dispositif lorsque la température extérieure devient supérieure à cette valeur.
36. On envisage un fonctionnement de l'horloge jusqu'à une température de 30°C. La longueur maximale du piston est $L_{max} = 7$ cm. Quelle masse minimale de chloroéthane doit-on mettre dans le piston pour que, lorsqu'il atteint L_{max} et que la température est inférieure à 30°C, il y ait encore du liquide dans le piston ?
37. On se place maintenant à la température $\Theta = \Theta_0$ correspondant à 20°C. Calculer la force extérieure nécessaire pour maintenir le piston à sa position d'équilibre. Commentez cette valeur. Quelle est alors l'élongation du ressort maintenant le piston en place ? On rappelle que le soufflet se trouve dans une atmosphère à p_{atm} .
38. En écrivant l'équilibre statique du piston, établir l'élongation $x_p(\Theta)$ du piston en fonction de la température d'équilibre Θ et des autres données du problème. On négligera la masse du piston.
39. Quelle variation dx_p de la position du piston une variation de température $d\Theta$ entraîne-t-elle ? Application numérique pour $d\Theta = 1$ K et une température voisine de 20°C.
40. Le raccourcissement maximal du ressort est $x_p^{max}(\Theta) = 5$ cm. À quelle température ce raccourcissement maximal est-il atteint ? Commenter ce résultat.

II/ Stockage et récupération de l'énergie

41. À partir de la figure 6, estimer une valeur *approchée* du couple de rappel du ressort spiral, C_r . Que vaut la valeur C_r^0 du couple du ressort « à vide » ? Comment interpréter que cette valeur soit non nulle ?
42. $N=180$ dents sont régulièrement disposées sur le tour du tambour, qui ne peut tourner que dans un sens du fait du système de cliquet. De quelle longueur L_c doit être tirée la chaîne pour produire un « clic » (passage d'une dent lors du remontage du ressort) ? Quelle variation de température est nécessaire pour cela au voisinage de Θ_0 ?
43. On suppose l'ensemble des deux pignons à l'équilibre statique. Écrire l'équilibre rotationnel du premier, puis du deuxième pignon, et en déduire l'expression littérale de la tension $T_c = \|\vec{T}_c\|$ de la chaîne nécessaire pour maintenir le mécanisme à l'équilibre statique. Quel est le travail W fourni par cette force pour induire une rotation d'un clic du tambour ? Application numérique (pour cela, on prendra la valeur de C_r estimée à la question 41.).

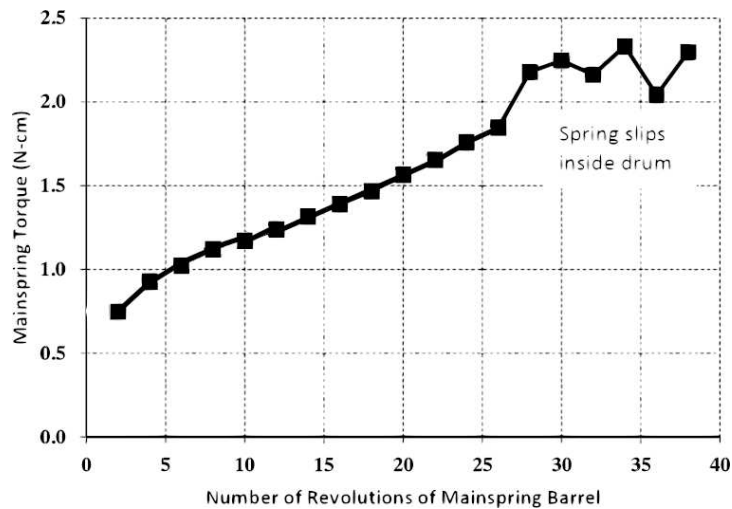


FIGURE 6 – Mesure du couple de rappel du ressort spiral en fonction du nombre de tour dont il est enroulé. D'après Moline & Wagner (2015)

44. Sachant que la puissance consommée par l'horloge est $\mathcal{P} = 33 \text{ nW}$, combien de clics faut-il en moyenne par jour pour assurer le fonctionnement de l'horloge ?
45. Combien de temps une variation de température de 1° C permet-elle à l'horloge de fonctionner ?

III/ Considérations pratiques

46. Expliquer d'où provient l'énergie qui permet le fonctionnement de l'horloge.
47. Le réservoir cylindrique dans lequel se trouve le chloroéthane est métallique. Aurait-on pu utiliser un réservoir en verre ou en plastique ? Justifier.
48. Justifier, en vous appuyant sur un calcul, la nécessité d'utiliser un système diphasé dans le reservoir plutôt que de l'air assimilé à un gaz parfait.

D- Dérives d'horloges

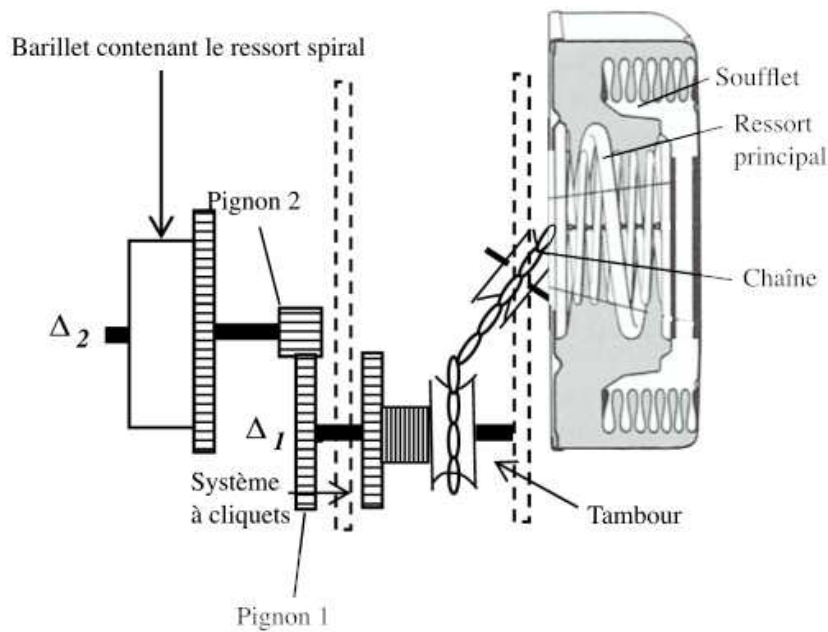
On s'intéresse maintenant à la précision de différentes horloges en quantifiant leur dérive temporelle par unité de temps : D exprimée en $\text{s} \cdot \text{s}^{-1}$.

49. Pour l'horloge Atmos, il est possible de limiter la dérive à quelques secondes par jour. Estimer la dérive D_{Atmos} de cette horloge. Lister quelques facteurs pouvant expliquer cette dérive.
50. Pour une horloge à quartz standard, le comptage de la seconde est assuré par un quartz piézo-électrique oscillant à $\nu_q = 32768 \text{ Hz} = 2^{15} \text{ Hz}$. En divisant électroniquement 15 fois cette fréquence par deux on obtient un oscillateur à 1 Hz permettant de compter la seconde. Une horloge à quartz standard possède une dérive de l'ordre de 0,5 seconde par jour.
 - Calculer la dérive D_q de cette horloge.
 - En supposant que la dérive de l'horloge à quartz provient d'un décalage de fréquence de l'oscillateur piézo-électrique, évaluer ce décalage fréquentiel.

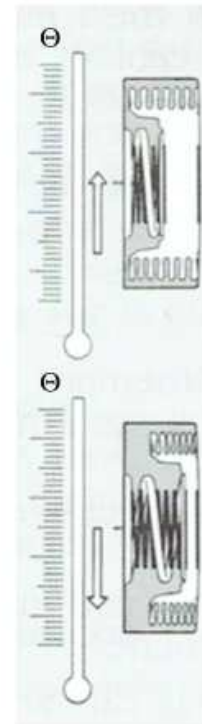
- 51.** Les horloges atomiques à Césium constituent aujourd’hui les étalons primaires pour la mesure du temps. Elles utilisent des atomes de Césium pouvant exister dans un niveau fondamental et un niveau excité. La fréquence de la transition est $\nu_0 = 9\,192\,631\,770\text{ Hz}$. Les atomes interagissent avec le champ magnétique d’une onde micro-onde émise par un oscillateur à quartz dont la fréquence est ajustée pour maximiser la probabilité de transition de l’état fondamental vers l’état excité : la fréquence de l’oscillateur est alors égale à celle de la transition atomique entre les deux états. En asservissant l’oscillateur à la fréquence de transition, il est alors possible d’utiliser son signal comme une référence en fréquence. Pour les horloges atomiques de référence, un système interférométrique de Ramsey permet la mesure de cette fréquence avec une précision d’un centième de Hz. En déduire l’écart relatif de période correspondant et justifier rapidement qu’on peut assimiler sa valeur numérique à celle de la dérive D_a de l’horloge atomique.
- 52.** Les satellites GPS possèdent tous une horloge atomique embarquée. À la lumière des questions précédentes, justifier ce choix.
-

PARTIE C - HORLOGE ATMOS

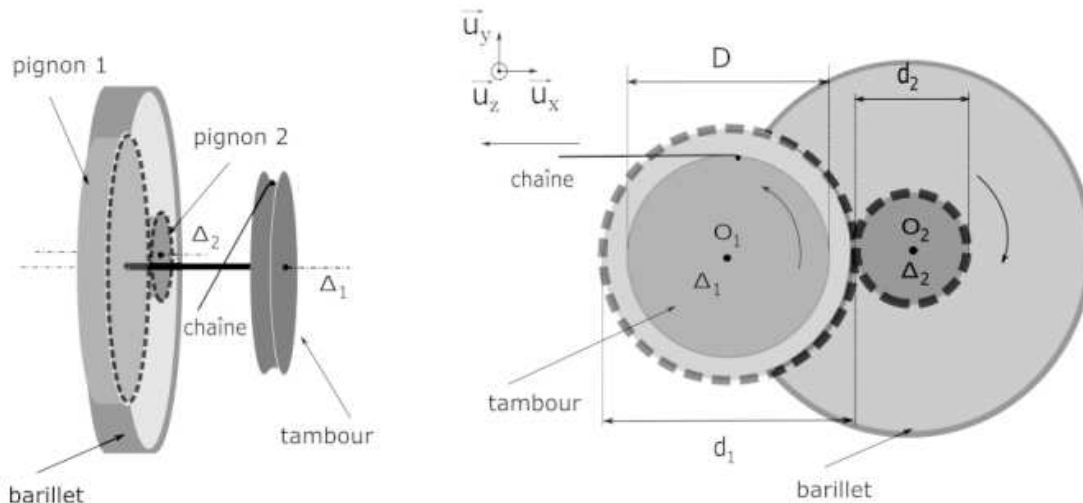
Source et stockage de l'énergie de l'horloge ATMOS



Fonctionnement du soufflet (Partie C-I)



Système de stockage de l'énergie (Partie C-II)



Ressort spiral dans le barillet



Planche 1 - Horloge Atmos II. Les variations de température atmosphérique provoquent l'expansion ou la contraction du soufflet (en haut à droite). Ce dernier (vu en coupe en haut à gauche) contient du chloroéthane diphasé. Le soufflet est maintenu sous pression par un ressort et est lié, via une chaîne, à un ensemble de pignons permettant le stockage de l'énergie sous forme d'énergie potentielle élastique dans un ressort spiral contenu dans un barillet (en bas) (Schémas adaptés de Moline & Wagner (2015) et d'une notice de l'Atmos par Jaeger-Lecoultré©.)

Partie à dominante Chimie

CONVERSION DE L'ÉNERGIE CHIMIQUE

Depuis quelques années, le dihydrogène semble s'imposer de plus en plus comme un vecteur d'énergie prometteur pour permettre à nos sociétés de continuer à se développer. Il n'existe toutefois que très peu de réserves naturelles de dihydrogène. Son obtention à moindre coût énergétique est donc un enjeu majeur des prochaines décennies. Ce sujet se propose d'étudier quelques modes de production du dihydrogène ainsi que son utilisation comme source d'énergie.

Les différentes parties de ce sujet sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis, concis et utilisant un vocabulaire scientifique rigoureux.

Données

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$, entropies molaires standard absolues S_m° , capacités thermiques molaires standard à pression constante $C_{p,m}^\circ$, à la température de 298 K (ces grandeurs sont considérées comme ne dépendant pas de la température) :

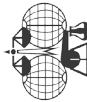
Espèce physico-chimique	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	S_m° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$C_{p,m}^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130,7	28,8
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,5	29,4
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,8	33,6
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285,8	69,9	75,3
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191,6	29,1
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,4	186,3	35,3
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,0	37,1

- Potentiels standard d'oxydoréduction à la température de 298 K :
 - couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$;
 - couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$: $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$;
 - couple du bleu de méthylène $\text{BM}^+(\text{aq})/\text{BMH}(\text{aq})$: $E_3^\circ = 0,52 \text{ V}$.
- Principales constantes et notations :
 - constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96,5 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - à la température de 298 K : $e_T = \frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln 10 = 59,1 \text{ mV}$.

- Tableau périodique des éléments (*International union of pure and applied chemistry*).

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.0078, 1.0082]	2 He helium 4.0026																	18
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.0122	5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	8 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180											17
11 Na sodium 22.990 [22.989, 22.991]	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]	13 Al aluminium 26.982 [26.981, 26.983]	14 Si silicon 28.086 [28.085, 28.087]	15 P phosphorus 30.974 [30.973, 30.975]	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.070]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.948 [39.942, 39.963]											35
19 K potassium 39.098 [39.096, 39.100]	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956 [44.954, 44.958]	22 Ti titanium 47.867 [47.867, 47.867]	23 V vanadium 50.942 [50.942, 50.942]	24 Cr chromium 51.996 [51.996, 51.996]	25 Mn manganese 54.938 [54.938, 54.938]	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 [58.933, 58.933]	28 Ni nickel 58.693 [58.693, 58.693]	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723 [69.723, 69.723]	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922 [74.922, 74.922]	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 [79.904, 79.904]	36 Kr krypton 83.798(2)	37
37 Rb rubidium 85.468 [85.468, 85.468]	38 Sr strontium 87.62 [87.62, 87.62]	39 Y yttrium 88.906 [88.906, 88.906]	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 [92.906, 92.906]	42 Mo molybdenum 95.95 [95.95, 95.95]	43 Tc technetium 98 [98, 98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91 [102.91, 102.91]	46 Pd palladium 106.42 [106.42, 106.42]	47 Ag silver 107.87 [107.87, 107.87]	48 Cd cadmium 112.41 [112.41, 112.41]	49 In indium 114.82 [114.82, 114.82]	50 Sn tin 118.71 [118.71, 118.71]	51 Sb antimony 121.76 [121.76, 121.76]	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90 [126.90, 126.90]	54 Xe xenon 131.29 [131.29, 131.29]	55
55 Cs caesium 132.91 [132.91, 132.91]	56 Ba barium 137.33 [137.33, 137.33]	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95 [180.95, 180.95]	74 W tungsten 183.84 [183.84, 183.84]	75 Re rhenium 186.21 [186.21, 186.21]	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22 [192.22, 192.22]	78 Pt platinum 195.08 [195.08, 195.08]	79 Au gold 196.97 [196.97, 196.97]	80 Hg mercury 200.59 [200.59, 200.59]	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 Pb lead 207.2 [207.2, 207.2]	83 Bi bismuth 208.98 [208.98, 208.98]	84 Po polonium 209 [209, 209]	85 At astatine 210 [210, 210]	86 Rn radon 222 [222, 222]	87
87 Fr francium 223 [223, 223]	88 Ra radium 226 [226, 226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium 261 [261, 261]	105 Db dubnium 262 [262, 262]	106 Sg seaborgium 266 [266, 266]	107 Bh bohrium 264 [264, 264]	108 Hs hassium 277 [277, 277]	109 Mt meitnerium 268 [268, 268]	110 Ds darmstadtium 271 [271, 271]	111 Rg roentgenium 272 [272, 272]	112 Cn copernicium 285 [285, 285]	113 Nh nihonium 284 [284, 284]	114 Fl flerovium 289 [289, 289]	115 Mc moscovium 288 [288, 288]	116 Lv livermorium 293 [293, 293]	117 Ts tennessine 289 [289, 289]	118 Og oganesson 294 [294, 294]	119



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements



Document 1 – Courbes courant-potentiel

À partir des valeurs expérimentales des surpotentiels (ou surtensions) anodiques et cathodiques, les courbes courant-potentiel des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 peuvent être simulées sur électrode de platine. Ces courbes, présentant la densité surfacique de courant en fonction de potentiel d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène sont présentées figure 1.

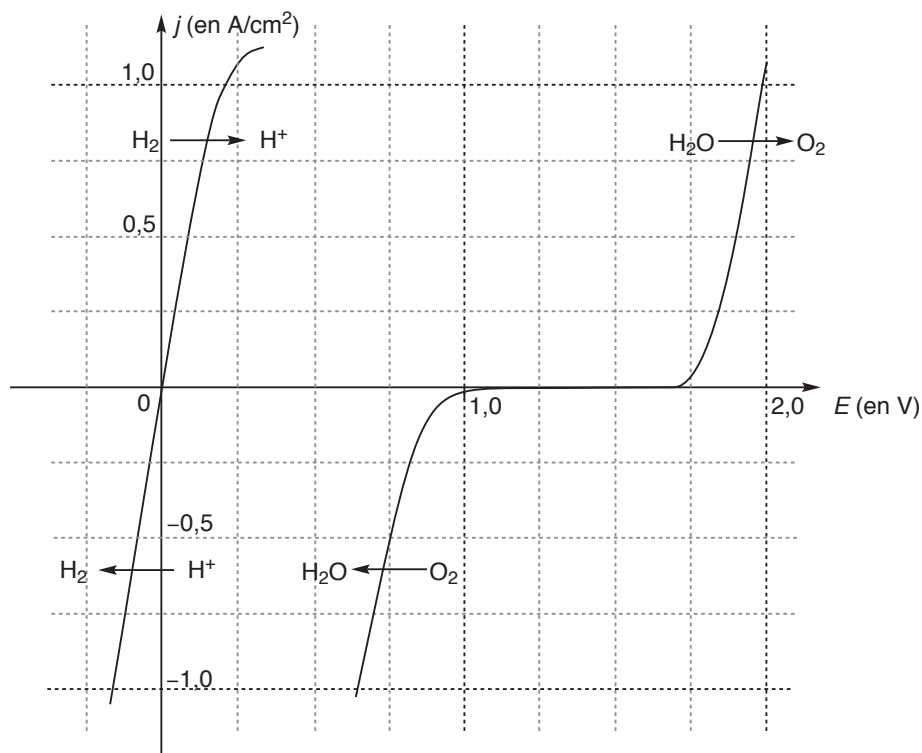


FIGURE 1 – Densité surfacique de courant en fonction du potentiel d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène pour deux cellules électrochimiques (pH = 0 et pression du gaz concerné $p = 1$ bar)

Document 2 – Électrocatalyseur d'oxydation de l'eau

^aLa réaction d'oxydation de l'eau et de dégagement de l'oxygène est une réaction complexe, qui fait intervenir l'échange de quatre protons et quatre électrons en plusieurs étapes successives. Elle nécessite l'utilisation d'électrocatalyseurs qui, sous ces conditions extrêmement oxydantes, sont des oxydes de métaux de transition. [...] Pour les meilleurs catalyseurs développés à ce jour, une surtension d'environ 200 mV est toujours observée, surtension qu'il faut mettre en perspective vis-à-vis de la surtension quasi nulle mesurée pour la réaction de réduction de l'eau et de dégagement de l'hydrogène en surface du platine, par exemple.

a. Alexis GRIMAUD, *L'électrolyse de l'eau en quête de performance...et donc d'électrocatalyseurs*, L'actualité chimique, Mars-Avril 2019, pp. 23-27.

Document 3 – Protocole de mesure d'une variation d'absorbance

- **Spectre d'absorption du bleu de méthylène (noté BM^+) en présence de chlorure de palladium $PdCl_2$ dans une solution aqueuse de $pH = 3,9$, figure 2.**^a

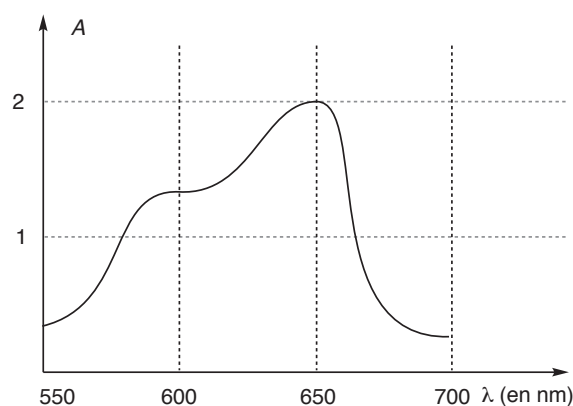


FIGURE 2 – Spectre d'absorption du bleu de méthylène (en présence de chlorure de palladium)

• Schéma de principe de l'étalonnage

Le bleu de méthylène (de formule moléculaire $C_{16}H_{18}N_3S^+$ noté BM^+) en présence de chlorure de palladium réagit avec le dihydrogène afin de former le réducteur incolore noté BMH (de formule moléculaire $C_{16}H_{19}N_3S$), la transformation étant quantitative. Toutes les opérations se font à la température ambiante $T_{amb} = 298\text{ K}$.

L'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (figure 3) se fait avec l'intensité électrique I afin de produire du dihydrogène à la cathode de l'électrolyseur. Le dihydrogène formé est mélangé à l'hélium délivré avec un débit en volume D_V .

Le mélange gazeux ainsi formé traverse une cuve contenant la solution de bleu de méthylène BM^+ d'un volume de 200 mL. L'absorbance A de cette solution (à la longueur d'onde de 650 nm) mesurée à différentes dates, correspondant à différents volumes de gaz ayant traversé la cuve contenant la solution.

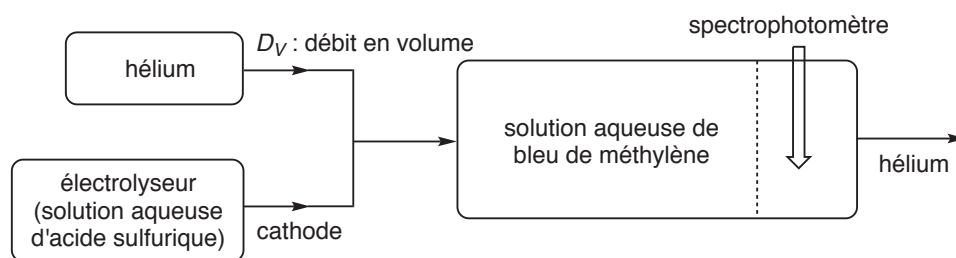


FIGURE 3 – Schéma de principe du montage utilisé pour le dosage du dihydrogène

Un enregistrement est réalisé dans les conditions suivantes :

- pression $p = 1,00\text{ bar}$,
- température $T = 298\text{ K}$,
- intensité électrique de l'électrolyse $I = 0,800\text{ mA}$,
- débit en volume d'hélium $D_V = 500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Il permet de fournir le nuage de points présenté figure 4.

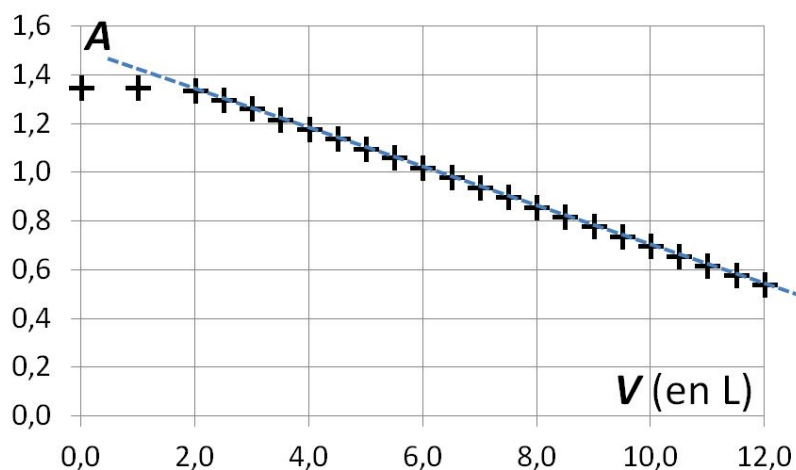


FIGURE 4 – Nuage de points obtenus dans le cas d’une mesure pour un échantillon de la gamme étalon

Le graphique permet de mesurer ΔA_V , la **valeur absolue** de la variation d’absorbance par unité de volume V de mélange de gaz ayant barboté dans la solution.

a. L. SILVERMAN, W. BRADSHAW, *Determination of small quantities of hydrogen in the inert gases*, Analytica Chimica Acta, Vol. 15, pp. 31-42.

Document 4 – Protocole de dosage d’un échantillon inconnu

L’opération décrite dans le document 3 est réalisée pour différentes valeurs d’intensité électrique I . Les valeurs de ΔA_V en fonction de la proportion x_{H_2} (en quantité de matière) de dihydrogène dans le mélange gazeux, exprimée en ppm, sont reportées sur la représentation graphique de la figure 5.

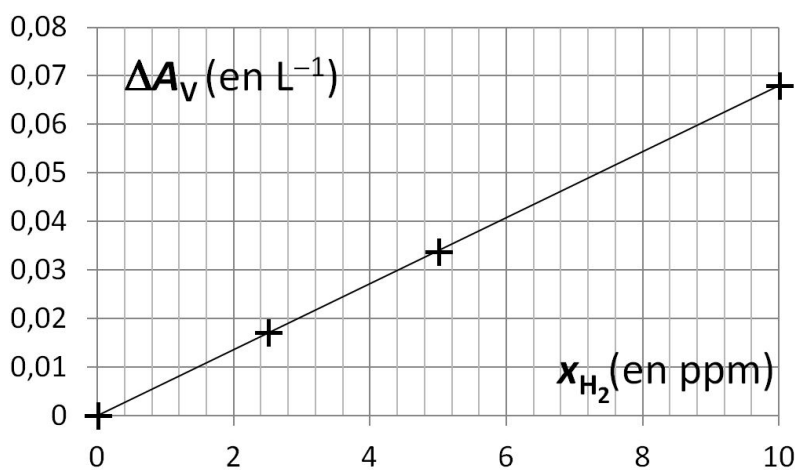
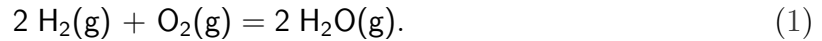


FIGURE 5 – ΔA_V en fonction de la proportion x_{H_2} (en quantité de matière) de dihydrogène dans le mélange gazeux, exprimée en ppm

Pour un échantillon inconnu (purgé notamment du dioxygène), l’électrolyseur et la source d’hélium sont remplacés par l’échantillon dont on souhaite mesurer la proportion de dihydrogène.

1. Utilisation du dihydrogène dans un moteur à combustion

Le dihydrogène subit la combustion avec le dioxygène modélisée par la réaction d'équation (1) :



Cette combustion est exploitée dans un moteur à dihydrogène équipant certaines voitures.

Q 1 – Après avoir expliqué pourquoi les enthalpies standard de formation du dihydrogène gazeux et du dioxygène gazeux sont nulles, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) à la température de 298 K.

La combustion d'une quantité n de dihydrogène est réalisée dans les proportions stœchiométriques de la réaction (1) en utilisant de l'air. (L'air est modélisé par un mélange de diazote et de dioxygène avec quatre fois plus de diazote que de dioxygène en quantités de matière.)

La transformation est réalisée en conditions isobare et adiabatique.

Q 2 – Déterminer l'expression puis calculer l'élévation de température ΔT lorsque la transformation physico-chimique est totale.

Commenter la valeur de ΔT en explicitant les limites du modèle utilisé.

2. Utilisation du dihydrogène dans une pile à combustible

Le schéma de principe d'une pile à combustible dihydrogène-dioxygène (désignée plus simplement par *pile à hydrogène* par la suite) est présenté figure 6.

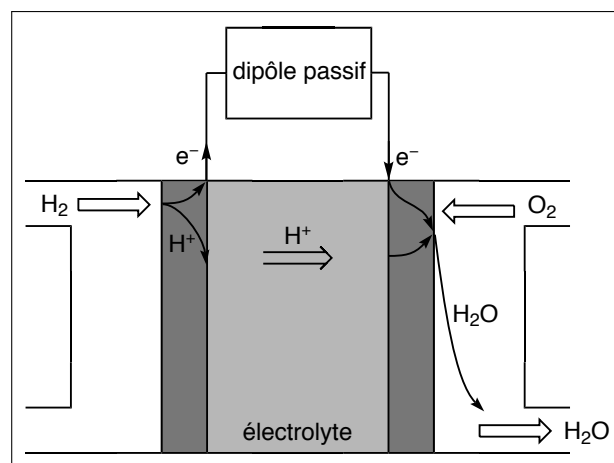
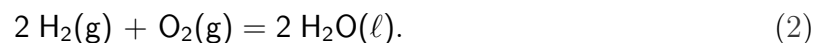


FIGURE 6 – Schéma de principe d'une pile à hydrogène

La transformation chimique permettant le fonctionnement de la pile est modélisée par la réaction d'équation (2) :



Son enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H_2^\circ = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; son enthalpie libre standard de réaction est $\Delta_r G_2^\circ = -474,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à la température de 298 K.

Q 3 – Écrire l'équation de la réaction électrochimique ayant lieu à l'anode de la pile à hydrogène, puis celle ayant lieu à la cathode.

Q 4 – Déterminer l'expression puis calculer la tension à vide E_{vide} de la pile à hydrogène, à la température $T = 298 \text{ K}$ lorsque celle-ci est alimentée par du dihydrogène à la pression $p_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$ et par le dioxygène de l'air, l'air étant à la pression $p = 1,0 \text{ bar}$. (L'air est modélisé par un mélange de diazote et de dioxygène avec quatre fois plus de diazote que de dioxygène en quantités de matière.)

Q 5 – La figure A1 figurant dans le **DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE**, reproduit la figure 1 du document 1.

Réaliser sur la figure A1 du **DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE** une construction graphique permettant de déterminer la valeur de la tension u_p aux bornes d'une pile à hydrogène dont les électrodes seraient en platine, pour une densité surfacique de courant de $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et en négligeant la résistance interne de la pile.

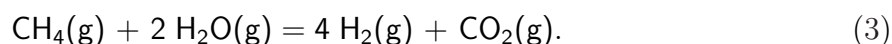
Commenter le résultat par comparaison avec la valeur de E_{vide} .

Q 6 – Déterminer l'expression puis calculer la capacité électrique $Q_{p,m}$ par unité de masse de dihydrogène consommé pour une pile à hydrogène.

Commenter la valeur obtenue sachant que celle d'un accumulateur lithium-ion est de $100 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3. Production de dihydrogène par vaporeformage

Actuellement, la plus grande partie du dihydrogène consommé dans le monde est fabriqué par le procédé de vaporeformage utilisant les ressources fossiles, au cours duquel le méthane est oxydé par l'eau à haute température. Plusieurs réactions peuvent se produire. Afin de simplifier l'analyse, la transformation est modélisée par la seule réaction (3) d'équation :



Son enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H_3^\circ = 164,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à la température de 298 K .

Q 7 – Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^\circ$ de la réaction (3) à la température de 298 K .

Expliquer pourquoi son signe est prévisible.

Les conditions suivantes sont utilisées pour calculer par simulation l'avancement à l'équilibre de la transformation isobare :

- quantité de méthane initiale : $2,00 \text{ mol}$;
- quantité d'eau initiale : $5,00 \text{ mol}$;
- pas de dihydrogène ni de dioxyde de carbone dans l'état initial ;
- absence de tout autre espèce chimique gazeuse ;
- température de $1\,000 \text{ K}$;
- pression de $20,0 \text{ bar}$.

Afin de calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre, le code python suivant est exécuté après avoir été complété.

```

1 import numpy as np
2 ##### Valeurs numériques
3 n10 = 2.00      # quantité de matière initiale  CH4 (mol)
4 n20 = 5.00      # quantité de matière initiale  H2O (mol)
5 n30 = 0.0       # quantité de matière initiale  H2 (mol)
6 n40 = 0.0       # quantité de matière initiale  CO2 (mol)
7 DrHst = 164.5e3 # enthalpie standard de réaction (J/mol)
8 DrSst =         # à compléter ; entropie standard de réaction (J/K/mol)
9 p = 20.0        # pression (bar)
10 pst = 1.00     # pression standard (bar)
11 R = 8.31       # constante des gaz parfaits (J/K/mol)
12 T = 1000       # température de travail (K)
13 ##### Grandeurs à calculer
14 K = np.exp(-DrHst/R/T + DrSst/R) # constante thermodynamique d'équilibre
15 ximax = min(n10, n20/2)          # ligne à commenter
16 ximin = max(-n30/4, -n40)        # ligne à commenter
17 def KmQ(xi):
18     """ Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre moins le
19         quotient de réaction
20     Paramètre
21         xi (float): avancement de la réaction
22     Résultat
23         float: constante d'équilibre moins quotient de réaction """
24     Qr =                               # ligne à compléter
25     KmQ = K - Qr                       # valeur de K - Qr
26     return KmQ
27 def xi_eq(mini, maxi, precision):
28     """ Calcul de l'avancement à l'équilibre
29     Paramètres
30         mini (float): avancement minimum à considérer
31         maxi (float): avancement maximum à considérer
32         precision (float): précision absolue souhaitée pour le résultat
33     Résultat
34         float: valeur de l'avancement à l'équilibre à précision près """
35     g, d = mini, maxi                  # borne gauche ; borne droite
36     while d-g > precision:
37         milieu=(g+d)/2
38         if KmQ(milieu) == 0:
39             return milieu
40         elif KmQ(g)*KmQ(milieu) < 0:
41             d = milieu
42         else:
43             g = milieu
44     return (g+d)/2
45 print ("La valeur de l'avancement à l'équilibre est ",
46       round(xi_eq(ximin,ximax,0.001),3), " mol.")

```

Q 8 – Expliquer le calcul ayant conduit à l'écriture des lignes 15 et 16 du code ainsi que le choix qui est fait pour l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre de la ligne 14 du code.

Q 9 – Compléter la ligne 8, ainsi que la ligne 24 permettant le calcul du quotient de réaction.

Q 10 – Expliquer brièvement le principe de calcul de la fonction `xi_eq` dans ce code.

L'exécution du code renvoie le message suivant :

La valeur de l'avancement à l'équilibre est 0.514 mol.

Q 11 – Calculer le taux d'avancement à l'équilibre de la transformation pour cette simulation.

Q 12 – Proposer une modification de la valeur d'un paramètre physico-chimique de la simulation qui permettrait d'aboutir à un taux d'avancement à l'équilibre plus grand.

4. Production de dihydrogène par électrolyse

Le dihydrogène est aussi produit industriellement par électrolyse de l'eau acidifiée. Les recherches actuelles sont nombreuses pour développer des électrodes de nouvelles générations afin d'optimiser le rendement énergétique de la synthèse.

Q 13 – La figure A1 figurant dans le **DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE** reproduit la figure 1 du document 1.

Réaliser sur la figure A1 du **DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE** une construction graphique permettant de déterminer la tension minimale u_g à appliquer aux bornes de l'électrolyseur pour réaliser l'électrolyse de l'eau avec des électrodes en platine et avec une densité surfacique de courant de $750 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Q 14 – Expliquer pourquoi les recherches actuelles afin d'optimiser l'électrolyse de l'eau pour la production de dihydrogène se portent en fait sur les électrocatalyseurs d'oxydation et non de réduction de l'eau (documents 1 et 2).

5. Dosage des traces de dihydrogène

L'utilisation du dihydrogène nécessite des précautions particulières en raison des risques d'explosion lors des réactions de combustion. Il est donc important de pouvoir détecter des fuites de dihydrogène.

Une méthode de dosage des traces de dihydrogène utilise une mesure spectrophotométrique. Elle est présentée dans les documents 3 et 4.

Q 15 – Le chlorure de palladium joue le rôle de catalyseur dans les transformations chimiques utilisées.

Déterminer la configuration électronique du palladium (0) à l'état fondamental.

Q 16 – Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre le dihydrogène et le bleu de méthylène BM^+ en solution aqueuse.

Montrer que cette réaction est quantitative à la température de 298 K.

Les trois questions suivantes, de type **résolution de problème**, nécessitent une appropriation des données ainsi qu'une réponse structurée ; une part conséquente du barème leur est attribuée.

Q 17 – À partir des documents 3 et 4, expliquer la méthode de dosage employée.

Q 18 – Calculer la valeur de ΔA_V pour le relevé d'absorbance du document 3.

Vérifier que la valeur trouvée est cohérente avec le graphique du document 4.

Un échantillon de gaz comprenant du dihydrogène est analysé en le faisant barboter dans une solution aqueuse de bleu de méthylène d'un volume de 200 mL. L'absorbance de la solution est enregistrée en fonction du volume V de l'échantillon de gaz et fournit le nuage de points de la figure 7.

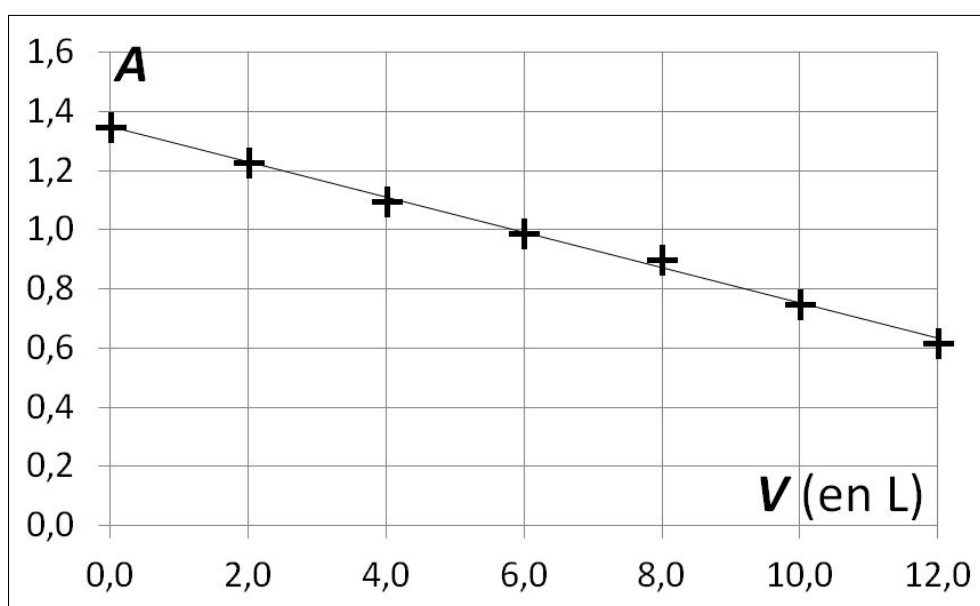


FIGURE 7 – Nuage de points obtenu lors de l'analyse de l'échantillon contenant du dihydrogène

Q 19 – Déterminer la proportion de dihydrogène dans le mélange gazeux analysé.

Une fois les mesures effectuées, la solution aqueuse initiale peut être régénérée par un barbotage de dioxygène.

Q 20 – Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui a lieu.

6. Milieu électrolytique d'une pile à hydrogène

L'électrolyte d'une pile à hydrogène à échange de proton doit posséder les propriétés suivantes :

- il doit permettre le transport des ions H^+ ,
- il ne doit pas permettre le transport des électrons,
- il doit être imperméable aux gaz.

Certaines piles à combustible à membrane d'échange de protons (ou PEMFC selon les expressions anglaises *proton exchange membrane fuel cells* ou *polymer electrolyte membrane fuel cells*) réalisent ces conditions grâce à un matériau polymère, le NafionTM, dont un motif de répétition est présenté figure 8.

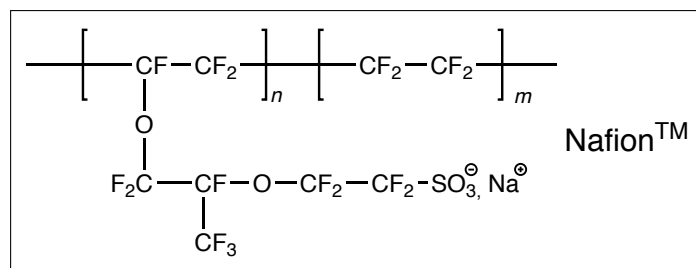


FIGURE 8 – Motif de répétition du Nafion™

Une voie de synthèse du monomère utilisé pour la polymérisation est étudiée dans la suite.

Un des précurseurs de la synthèse est le 2,2,3-trifluoro-3-(trifluorométhyl)oxirane **1** qui réagit avec le fluorure de sulfonyl **2** pour former l'espèce **3** (figure 9). L'espèce **3** réagit ensuite avec l'espèce chimique **1** pour former l'espèce chimique **4**.

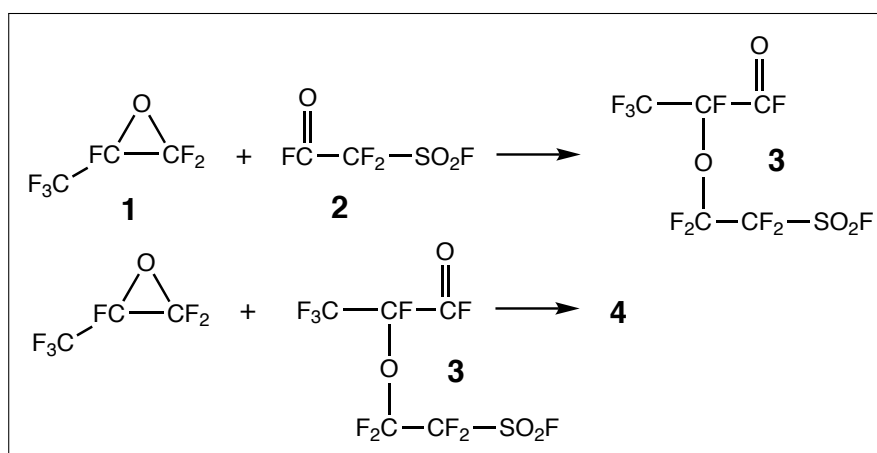


FIGURE 9 – Schéma de la synthèse de l'espèce chimique 4

Q 21 – Déterminer la formule de l'espèce chimique **4**.

L'espèce chimique **4** est ensuite transformée en **5** qui réagit avec le 1,1,2,2-tétrafluoroéthène lors d'une réaction de copolymérisation afin de former **6** dont une représentation est donnée figure 10.

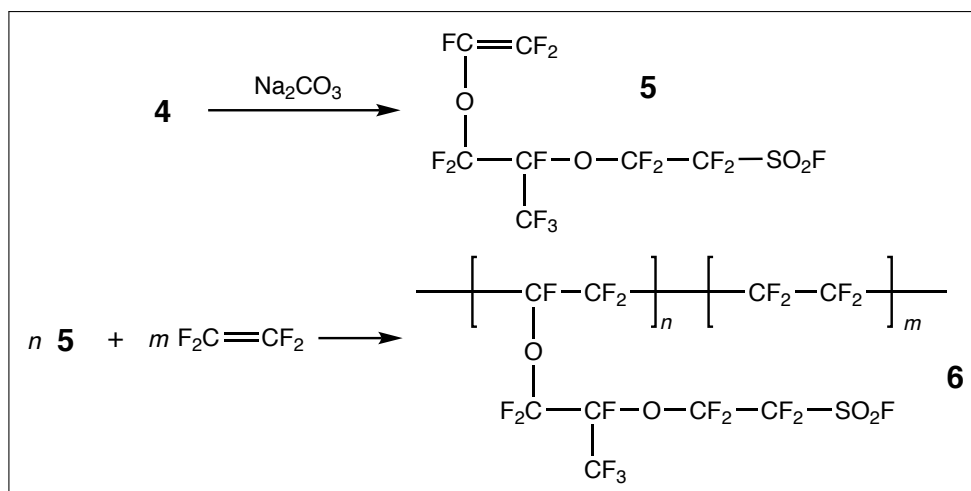


FIGURE 10 – Schéma de la synthèse de l'espèce chimique 6

L'espèce chimique **6** est représentée de manière simplifiée par la formule $R-SO_2F$ dans laquelle l'atome de soufre est lié à un atome de carbone, deux atomes d'oxygène et un atome de fluor. Cette espèce réagit avec l'ion hydroxyde HO^- pour former le NafionTM (sous forme anionique) en suivant le mécanisme proposé figure 11.

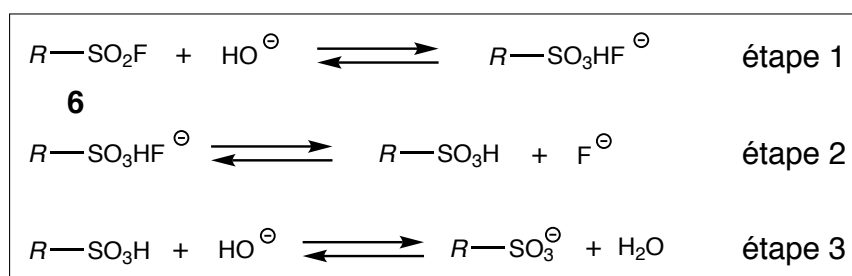


FIGURE 11 – Mécanisme de formation du NafionTM

Q 22 – Déterminer un schéma de LEWIS de $R-SO_2F$ ne faisant intervenir aucune charge formelle.

Q 23 – Reproduire le mécanisme proposé en utilisant les schémas de LEWIS pour toutes les espèces chimiques et en faisant apparaître les flèches courbes expliquant chacune des transformations.

Nommer la nature de chacune des étapes (addition, élimination, substitution, réaction acide-base, etc.)

Q 24 – Dessiner les stéréoisomères de configuration de l'espèce chimique **1** en utilisant la représentation de CRAM.

Déterminer, en justifiant brièvement, la relation de stéréochimie entre ces stéréoisomères.

Q 25 – Déterminer les stéréodescripteurs des centres asymétriques de ces espèces chimiques.

Le modèle de GRIEKE décrit la structure du matériau polymère comme présentant des cavités hydrophiles (schématisées figure 12) et permettant d'avoir le taux d'humidité nécessaire au bon fonctionnement de l'électrolyte solide.

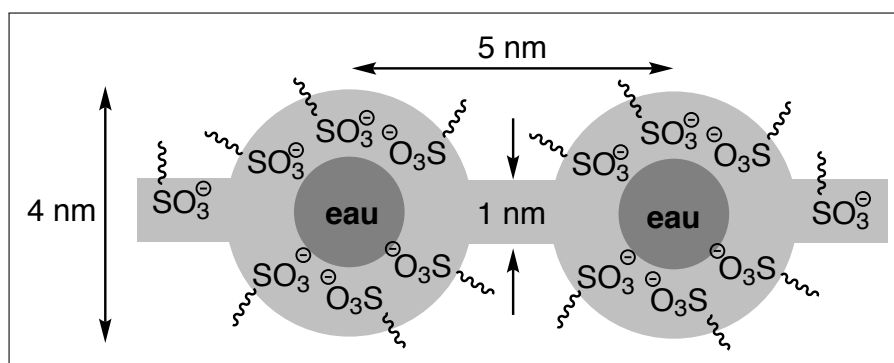


FIGURE 12 – Structure hydratée du NafionTM à l'échelle nanométrique

Q 26 – L'acide sulfonique $R-SO_3H$, réactif de l'étape 3 du mécanisme est un acide fort.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide sulfonique avec l'eau.

Calculer le pH d'une solution aqueuse de volume $V = 100 \text{ mL}$ dans laquelle est dissous une quantité $n = 2,0 \text{ mmol}$ d'acide sulfonique.

Q 27 – Citer la nature de l'interaction entre l'eau dans les cavités et les groupes caractéristiques $-\text{SO}_3^-$ de l'ion sulfonate.

Fin

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)

**Prénom(s) :****Numéro
Inscription :****Né(e) le :**

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen : **Section/S spécialité/Série :****Epreuve :** **Matière :** **Session :****CONSIGNES**

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

EAD PHP 1

Document réponse

**Tous les documents réponses sont à rendre,
même non complétés.**

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE

Ce document est à rendre même s'il n'a pas été complété

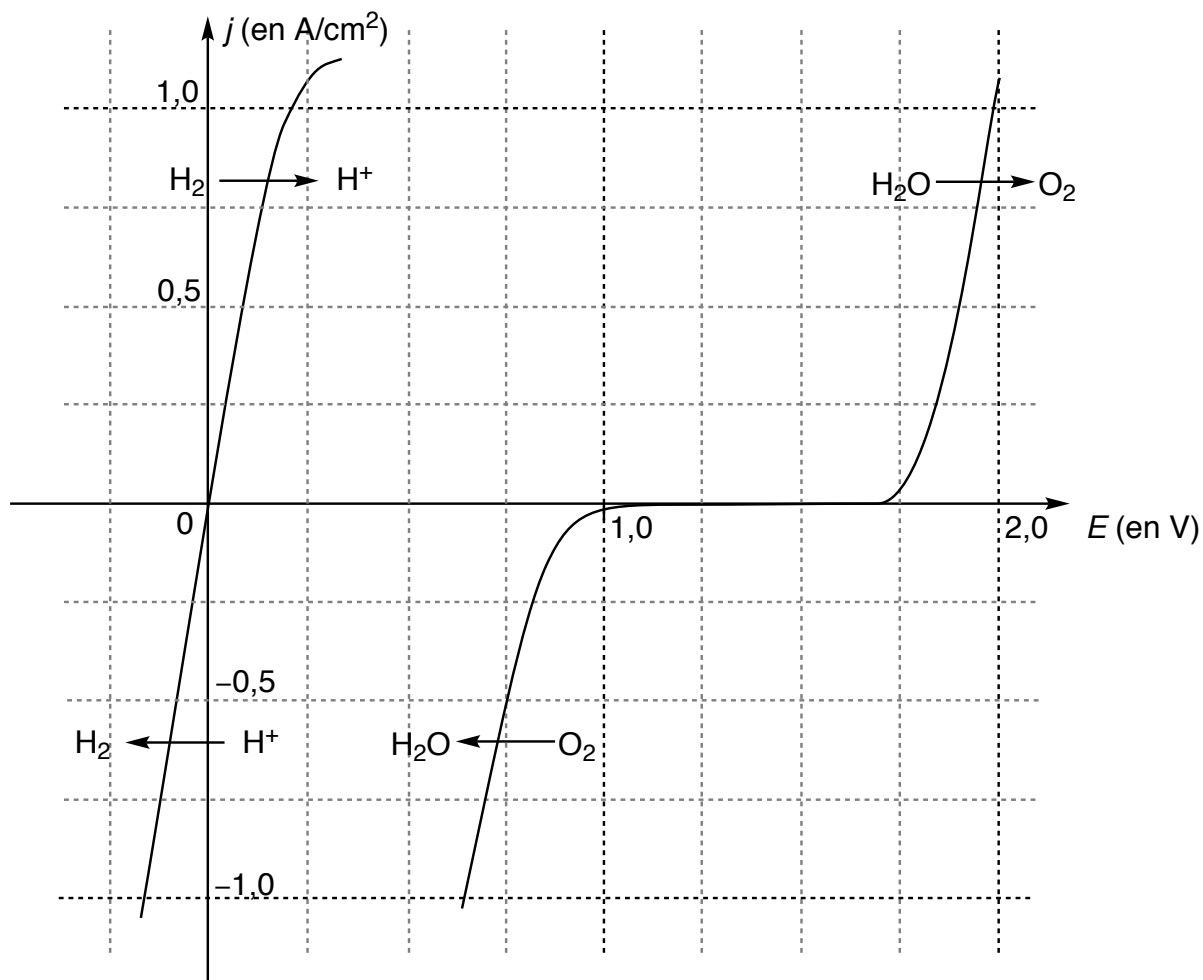


FIGURE A1 – Densité surfacique de courant en fonction du potentiel d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène pour deux cellules électrochimiques ($\text{pH} = 0$ et pression du gaz concerné $p = 1$ bar). À compléter pour les questions 5 et 13

