

Pb n°1 : Chimie

COMPOSÉS ÉLECTROCHROMIQUES DÉRIVÉS DU MOLYBDÈNE

1. Grillage du sulfure de molybdène

1a. Loi de Hess : $\Delta_r H_1^0 = -745,1 + 2(-296,8) + 235,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_1^0 = -1103,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Et $\Delta_r S_1^0 = 77,7 + 2 \times 248,1 - 62,6 - \frac{7}{2} \times 250 = -364 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1b. Cette réaction est exothermique.

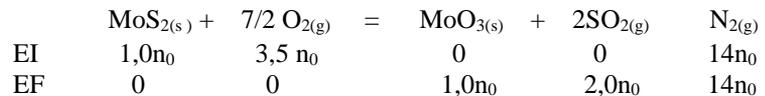
1c. La somme des coefficients stœchiométriques pour les gaz est $\sum_{\text{gaz}} \nu_i = -\frac{7}{2} + 2 = -\frac{3}{2} < 0$

donc il est normal que $\Delta_r S_1^0$ soit négatif puisque :

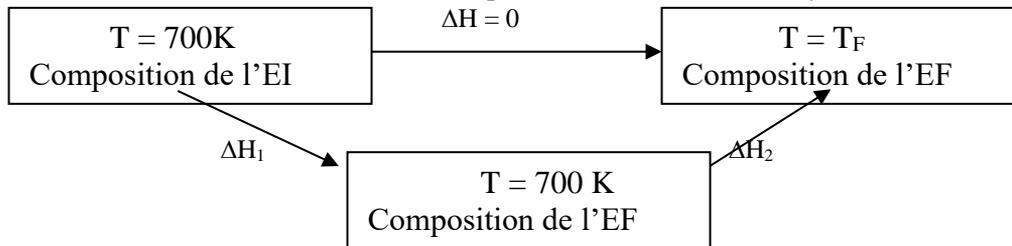
le nombre total de moles de gaz diminue quand la réaction avance dans le sens direct, et le désordre aussi.

1d. Quantité stœchiométrique d'air : pour une mole de MoS_2 il faut introduire 3,5 moles de O_2 (et 14 moles de N_2).

Bilan de matière en supposant la réaction quantitative :



Il faut calculer la température finale maximale c'est-à-dire la température de transformation adiabatique. On rappelle que pour une transformation isobare et adiabatique, $\Delta H = 0$. Ecrivons un cycle :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \xi_f \Delta_r H_{700}^0 + \left(\sum_i n_i C_{p,i}^0 \right) \times (T_f - 700) = 0.$$

$$\mathbf{AN} : -1103,6 \times 10^3 + (75 + 2 \times 39,9 + 14 \times 29,1) \times (T_f - 700) = 0$$

$$\mathbf{T_f = 2663 K}$$

2. Réduction du trioxyde de molybdène.

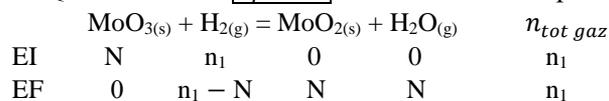
2a. $\text{MoO}_{3(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{MoO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ [2] $\Delta_r H_2^0 = -588,9 - 241,8 + 745,1 = -85,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_2^0 = 46,3 + 188,8 - 77,7 - 130,6 = +26,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r G_2^0 = -85,6 \cdot 10^3 - 26,8 T \text{ en J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$K_2^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = 9,8 \cdot 10^6$$

2b. Absence d'eau à l'EI, donc $Q = 0 < K_2^0 \rightarrow \Delta_r G < 0$ et l'évolution est spontanée dans le sens direct.

Pour une réaction totale :



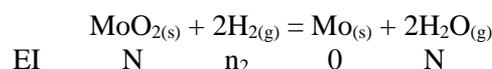
La réaction est totale pour : $Q_{\text{final}} < K_2^0$, soit : $K_2^0 > \frac{N}{n_1 - N}$, d'où $n_{1\text{min}} = \frac{K_2^0 + 1}{K_2^0} N \approx N$

Et pour $n_1 > n_{1\text{min}}$, le nombre de moles de H_2O formées par [2] est N.

2c. $\text{MoO}_{2(s)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{Mo}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ [3]. $K_3^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) \rightarrow \text{à } 1000 \text{ K, } \mathbf{K_3^0 = 0,45}$.

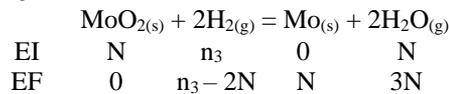
2d. Les réactions sont telles que $Q_3 = (Q_2)^2$, mais $K_3^0 \neq (K_2^0)^2$, donc les équilibres sont successifs et ne peuvent être simultanés.

2e. Tableau d'avancement :



La réaction démarre pour : $Q_{3\text{initial}} < K_3^0$, soit : $K_3^0 > \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}}\right)^2$, soit $K_3^0 > \left(\frac{N}{n_2}\right)^2$ d'où $n_{2\text{min}} = \frac{N}{\sqrt{K_3^0}} = 1,50N$

2f. Tableau d'avancement pour une réaction totale :



La réaction est totale pour : $Q_{3\text{final}} < K_3^0$, soit : $K_3^0 > \left(\frac{N + 2N}{n_3 - 2N}\right)^2$, d'où $n_{3\text{min}} = \left(2 + \frac{3}{\sqrt{K_3^0}}\right) N = 6,49N \text{ mol}$

2g. Au total, il faut introduire au moins $n(\text{H}_2) = n_{1\text{min}} + n_{3\text{min}} = 7,49 N \text{ mol}$.

Or, $N = \frac{3 \cdot 10^6}{95,9 + 48} = 20,8 \cdot 10^3 \text{ mol} \rightarrow n(\text{H}_2) = 1,35 \cdot 10^5 \text{ mol}$

Pb n°3 : Statique des fluides

Une épreuve de Fort Boyard

Q1. On choisit les notations suivantes, indiquées sur le schéma ci-contre :

h_1 : hauteur de la partie immergée du verre ;

n : nombre de pièces posées au fond du verre ;

On néglige la masse de l'air, et la variation de pression verticale dans l'air.

Et on néglige les phénomènes de tension superficielle.

On prend comme système le verre et les pièces qu'il contient, et on se place dans le référentiel terrestre, que l'on suppose galiléen.

On choisit un axe (Oz) vertical ascendant.

Notre système est soumis à :

- Son poids : $-(M + n m)g \vec{u}_z$
- La force de poussée d'Archimède, que l'on peut résumer à celle exercée par l'eau sur la partie immergée, puisque les variations de pression dans l'air sont négligées : $+(S h_1)\mu g \vec{u}_z$.

On applique à notre système le théorème de la résultante dynamique dans le référentiel terrestre choisi, sachant qu'il y a ici équilibre : $-(M + n m)g \vec{u}_z + (S h_1)\mu g \vec{u}_z = \vec{0}$.

En projetant selon l'axe (Oz) et en simplifiant, on obtient : $M + n m = S h_1 \mu$, d'où $h_1 = \frac{M + n m}{S \mu}$.

Le verre ne coule pas tant que $h_1 \leq h$, donc tant que $\frac{M + n m}{S \mu} \leq h$, donc tant que $n \leq \frac{S \mu h - M}{m}$.

Numériquement, on trouve $n \leq \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^3 \times 0,10 - 0,125}{10 \cdot 10^{-3}}$, c'est-à-dire $n \leq \frac{200 - 125}{10}$, c'est-à-dire $n \leq 7,5$.

Cela veut donc dire que le verre coule à partir de $n = 8$.

Puisque c'est le Maître du temps qui joue en premier, c'est le candidat qui pose les pièces de rang pair, donc la 8^{ème}.

C'est donc le Maître du temps qui remporte cette épreuve !

Q2. Notons h_2 la hauteur du tas de pièces (voir dessin). On a donc $h_2 = n e$.

Soit h_1 la hauteur de la partie immergée du verre pour n pièces, et h'_1 la hauteur de la partie immergée du verre pour $n' = n + 1$ pièces, la hauteur du tas étant alors $h'_2 = (n + 1)e$.

Tout d'abord, une remarque importante : on nous demande la variation de l'altitude du sommet de la pile **par rapport à la surface de l'eau**.

En effet, à mesure que le verre s'enfonce, le niveau de l'eau dans l'aquarium monte. Mais vue comment est posée la question, ceci n'a pas d'importance.

Dans la première situation (avec n pièces), l'altitude du sommet du tas, **par rapport à la surface de l'eau**, est

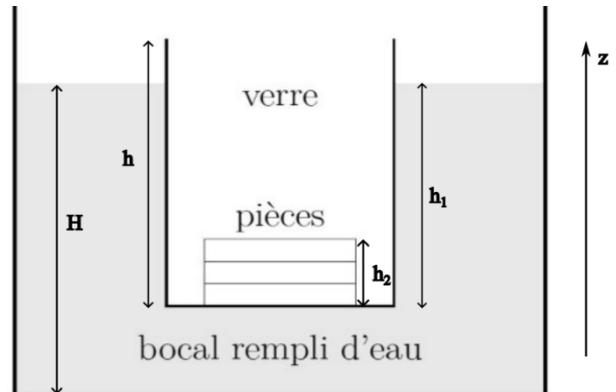
$$z = -h_1 + h_2 = -h_1 + n e.$$

Dans la seconde situation (avec $n + 1$ pièces), l'altitude du sommet du tas, **par rapport à la surface de l'eau**, est

$$z' = -h'_1 + h'_2 = -h'_1 + n e + e.$$

La variation d'altitude Δz du sommet de la pile de pièce par rapport à la surface de l'eau, lors de l'ajout d'une pièce, est donc :

$$\Delta z = z' - z = e + h_1 - h'_1$$



$$\text{Soit : } \Delta z = e + \frac{M+n m}{S \mu} - \frac{M+(n+1)m}{S \mu} = \boxed{e - \frac{m}{S \mu}}$$

Numériquement, on trouve $\Delta z = 2,0 \cdot 10^{-3} - \frac{10 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^3} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3}$

D'où $\Delta z = \boxed{-3,0 \text{ mm}}$.

Le sommet de la pile est donc **descendu** par rapport à la surface de l'eau.

Pb n°2 : Conversion de puissance

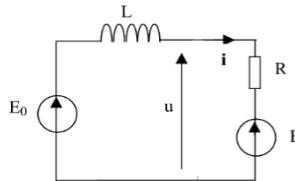
Partie I) Commande par un hacheur d'un moteur à courant continu

- Un interrupteur idéal ne **consomme pas de puissance** ; sa caractéristique courant-tension est formée de portions des axes des abscisses et des ordonnées.
- La bobine joue un rôle de **lissage du courant ; elle permet de limiter ses variations**.
- K_1 et K_2 ne peuvent pas être fermés simultanément**. En effet, une règle importante est : **une source de tension ne doit jamais être court-circuitée**.

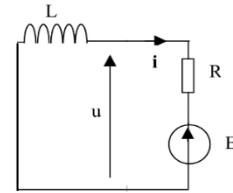
K_1 et K_2 ne peuvent pas être ouverts simultanément lorsque le moteur fonctionne.

En effet, une **bobine ne peut accepter une discontinuité du courant**, et si on se retrouve brutalement dans la situation où les deux interrupteurs sont ouverts, le courant dans la bobine doit s'annuler. (Une bobine en série confère à un dipôle un caractère type source de courant continu).

5. De 0 à αT :



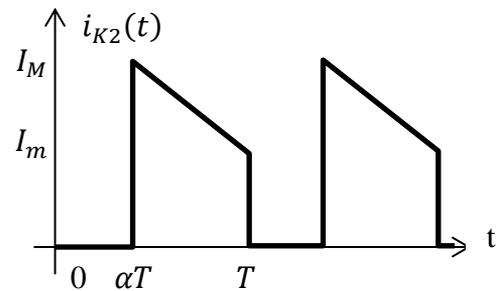
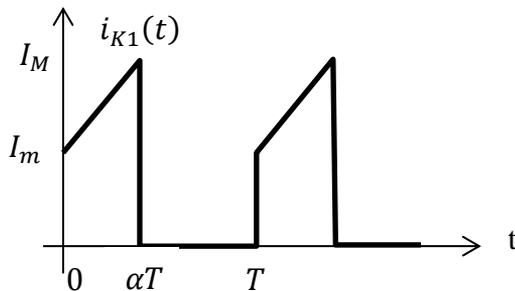
De αT à T :



6.

- Pour $0 < t < \alpha T$: $E_0 - E = L \frac{di}{dt}$ donc : $i(t) = I_m + \frac{E_0 - E}{L} t$
- Pour $\alpha T < t < T$: $0 - E = L \frac{di}{dt}$ donc : $i(t) = I_m - \frac{E}{L} (t - \alpha T)$.

7.



8.

- d'après la voie 1 : $\boxed{E_0 = 120 \text{ V}}$ (6 carreaux à 20 V/carreau)
- le rapport cyclique α correspond à la proportion du temps où $u(t)$ est à l'état haut : $\boxed{\alpha = 0,4}$
- On a $\langle V \rangle = \boxed{\alpha E_0 = E}$, d'où $\boxed{E = 48 \text{ V}}$.
- La pente montante de la voie 2 correspond à : $\frac{di}{dt} = \frac{E_0 - E}{L}$, d'où $\boxed{L = 7,2 \text{ mH}}$
- Attention, la voie 2 est en mode AC ! On passe par la puissance : $P = \langle E_0 i_{K1} \rangle = E_0 \langle i_{K1} \rangle$
d'où : $\boxed{\langle i_{K1} \rangle = 25 \text{ A}}$.
- $P = \langle ui \rangle = \langle Ei \rangle$, puisque R est négligée, donc $P = E \langle i \rangle$, d'où : $\boxed{\langle i \rangle = 62,5 \text{ A}}$.

Remarque : $\langle i_{K2} \rangle = \langle i_{K1} \rangle \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} = 37,5 \text{ A}$

Raccordement d'une éolienne au réseau électrique

(d'après Mines Ponts PSI 2013)

9) Dans une machine à courant continu à aimants permanents, il existe une constante interne ϕ_0 homogène à un flux magnétique, faisant le lien entre la force électromotrice E et la vitesse angulaire ω :

$$E = \phi_0 \omega. \quad (1)$$

10) Une source de tension continue est dite parfaite si la tension qu'elle délivre est la même quelle que soit l'intensité du courant qui la traverse. Une source de courant continu est dite parfaite si elle délivre une intensité indépendante de la tension à ses bornes.

Une source de courant est réversible en tension si elle supporte aussi bien une tension positive qu'une tension négative à ses bornes.

Elle est alors réversible en puissance, puisque selon le signe de sa tension, elle peut recevoir ou fournir de la puissance.

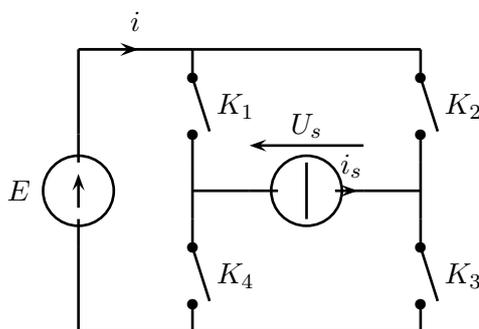


FIGURE 1 – Onduleur de tension à deux niveaux.

11) Pour que i_s puisse être constant, il en faut toujours deux passants : l'un à gauche de la charge et l'autre à droite de la charge sur la figure 1.

- ▶ K_1 et K_4 ne doivent pas être ouverts en même temps ;
- ▶ K_2 et K_3 ne doivent pas être ouverts en même temps .

Il faut que E puisse être constant, donc on ne doit pas court-circuiter E , ce qui impose que :

- ▶ K_1 et K_4 ne doivent pas être fermés en même temps ;
- ▶ K_2 et K_3 ne doivent pas être fermés en même temps .

On peut résumer l'ensemble dans le tableau ci-après.

	K_1	K_2	K_3	K_4	U_s
$U_{cm} > 0$	fermé	ouvert	fermé	ouvert	E
$U_{cm} < 0$	ouvert	fermé	ouvert	fermé	$-E$

Cela donne les schémas électriques équivalents (voir figure 2), utiles pour la suite, et pour remplir la dernière colonne du tableau.

12) L'amplificateur linéaire intégré fonctionne en régime saturé car il n'y a pas de rebouclage de la sortie sur l'entrée inverseuse.

13) Le fonctionnement de l'amplificateur opérationnel idéal impose :

- $V_+ > V_- \Rightarrow U_{cm} = +V_{\text{sat}}$, donc

$$U_p < U_0 \Rightarrow U_{cm} = +V_{\text{sat}} \Rightarrow U_s = E \text{ (schéma de gauche sur la figure 2)}$$

- $V_+ < V_- \Rightarrow U_{cm} = -V_{\text{sat}}$, donc

$$U_p > U_0 \Rightarrow U_{cm} = -V_{\text{sat}} \Rightarrow U_s = -E \text{ (schéma de droite sur la figure 2)}$$



FIGURE 2 – Schémas électriques équivalents.

Cela permet d'obtenir graphiquement le tracé de $U_{cm}(t)$ (voir figure 3). Le tableau résumant les commutations des interrupteurs K_n permet de choisir le schéma équivalent au montage parmi les deux schémas de la figure 2, donc de trouver $U_s(t)$ (voir figure 4). Graphiquement, on trouve de manière évidente que :

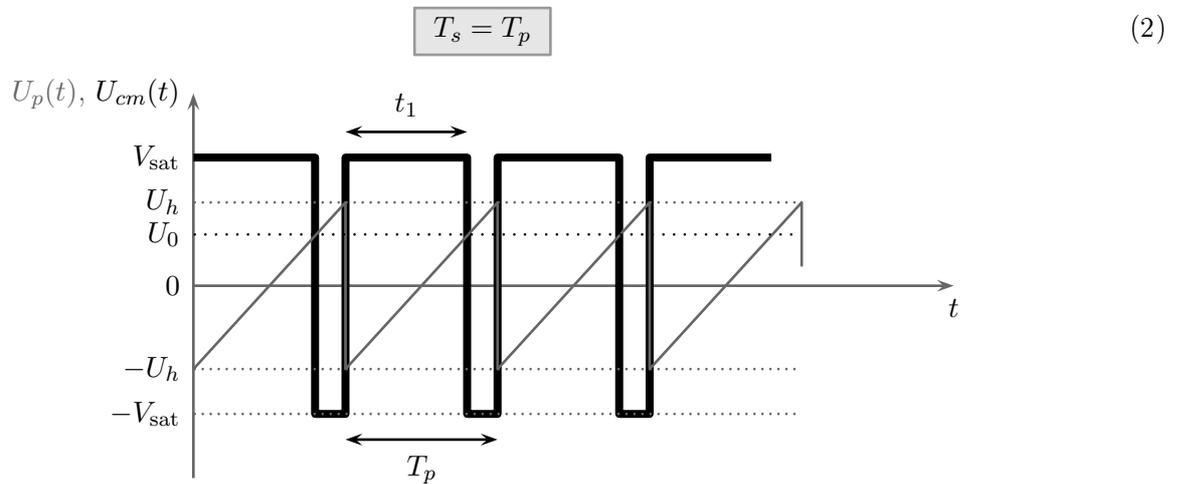


FIGURE 3 – Représentation de $U_{cm}(t)$.

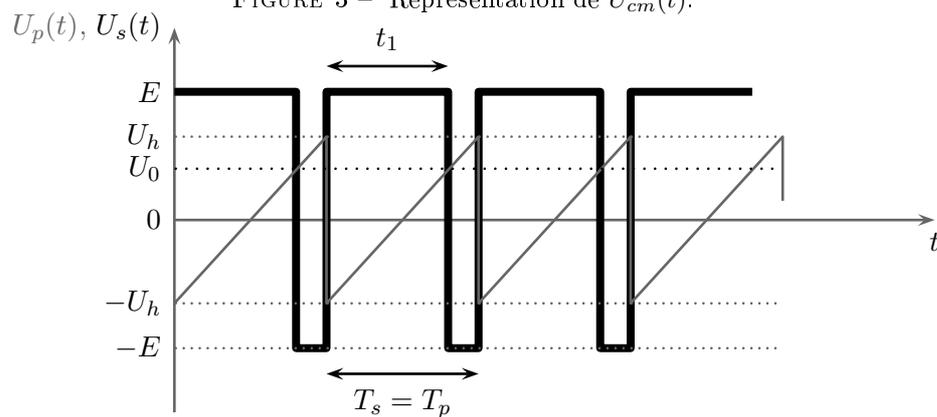


FIGURE 4 – Représentation de $U_s(t)$.

14) La fonction $U_s(t)$ est représentée sur la figure 4.

La valeur moyenne de U_s sur une période s'exprime au moyen d'une intégrale, qui elle même s'interprète comme une aire algébrique sous la courbe de $t \mapsto U_s(t)$ (aire de simples rectangles d'après la figure 4) :

$$\langle U_s \rangle = \frac{1}{T_s} \int_0^{T_s} U_s(t) dt = \frac{1}{T_s} \times [t_1 \times E + (T_s - t_1) \times (-E)] = \alpha \times E + (1 - \alpha) \times (-E)$$

$$\Rightarrow \quad \langle U_s \rangle = (2\alpha - 1) E. \quad (3)$$

Graphiquement, on peut exprimer la pente d'une rampe de la figure 3 de deux façons :

$$\frac{U_0 + U_h}{t_1} = \frac{2U_h}{T_s} \Rightarrow \alpha = \frac{t_1}{T_s} = \frac{U_0 + U_h}{2U_h} = \frac{\frac{U_0}{U_h} + 1}{2} \Rightarrow 2\alpha - 1 = \frac{U_0}{U_h}. \quad (4)$$

Des relations (3) et (4), on déduit :

$$\langle U_s \rangle = \frac{U_0}{U_h} E. \quad (5)$$

D'après la relation (3), il faut que $\alpha = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire $U_0 = 0$ pour que $\langle U_s \rangle = 0$.

15) Le réseau électrique doit délivrer une tension sinusoïdale pure à la fréquence $f_s = 50\text{Hz}$. Son spectre doit donc contenir une seule raie à la pulsation $\omega_s = 2\pi f_s$. Pour y raccorder U_s , il faudrait que le spectre de U_s soit identique. Or, celui-ci contient de nombreuses raies spectrales car la décroissance des amplitudes A_n des harmoniques est lente ($A_n = \frac{2E}{n\pi}[1 - (-1)^n]$, voir figure 5). Il faudrait filtrer le spectre de U_s avant raccordement au réseau (filtrage passe-bas pour ne retenir que le fondamental à ω_s).

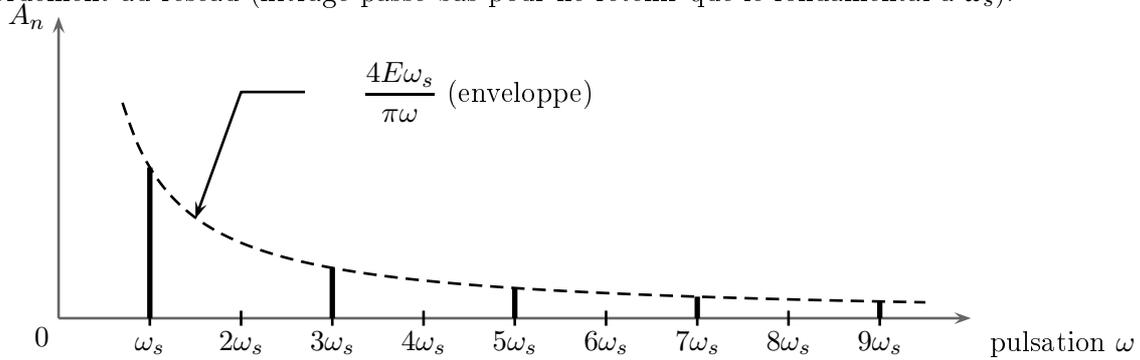


FIGURE 5 – Spectre en amplitude de la tension U_s .

16) Sur l'intervalle $[0, T_p/2]$, $i_s = i$ et la loi des mailles donne l'équation différentielle vérifiée par i_s :

$$E = L \frac{di_s}{dt} + Ri_s.$$

Sur $[T_p/2, T_p]$, l'étude est la même en changeant E en $-E$. Finalement :

$$\frac{di_s}{dt} + \frac{1}{\tau} i_s = \begin{cases} +\frac{E}{L} & \text{sur } [0, T_p/2] \\ -\frac{E}{L} & \text{sur } [T_p/2, T_p] \end{cases} \quad \text{avec } \tau = \frac{L}{R}. \quad (6)$$

La solution de l'équation homogène est de la forme $i_s = A \exp(-t/\tau)$. Il faut lui ajouter la solution particulière $\pm \frac{E}{R}$ sur chaque intervalle, donc :

$$\begin{cases} \text{sur } [0, T_p/2], & i_s = A \exp(-t/\tau) + \frac{E}{R} \\ \text{sur } [T_p/2, T], & i_s = B \exp(-(t - T_p/2)/\tau) - \frac{E}{R} \end{cases} \quad (7)$$

On détermine les constantes d'intégration A et B par les conditions initiales ($i_s = -I$ à $t = 0$ et $i_s = +I$ à $t = T_p/2$), ce qui donne :

$$\begin{cases} \text{sur } [0, T_p/2], & i_s = -\left[\frac{E}{R} + I\right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{E}{R} \\ \text{sur } [T_p/2, T], & i_s = \left[\frac{E}{R} + I\right] \exp\left(-\frac{t - T_p/2}{\tau}\right) - \frac{E}{R} \end{cases} \quad (8)$$

A l'instant $t = T_p/2$, les deux expressions doivent donner $i_s = I$ car la bobine impose la continuité de i_s , donc :

$$I = -\left[\frac{E}{R} + I\right] \exp\left(-\frac{T_p}{2\tau}\right) + \frac{E}{R} \Rightarrow I = \frac{E}{R} \frac{1 - \exp\left(-\frac{T_p}{2\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{T_p}{2\tau}\right)} = \frac{E}{R} \tanh\left(\frac{T_p}{4\tau}\right).$$

17) Le chronogramme de i_s est une suite d'arcs d'exponentielles raccordés continûment. Par ailleurs, les schémas équivalents montrent que :

- ▶ sur $[0, T_p/2]$, $i = +i_s$;
- ▶ sur $[T_p/2, T_p]$, $i = -i_s$.

Cela permet de déduire la représentation de i de celle de i_s (voir figure 6).

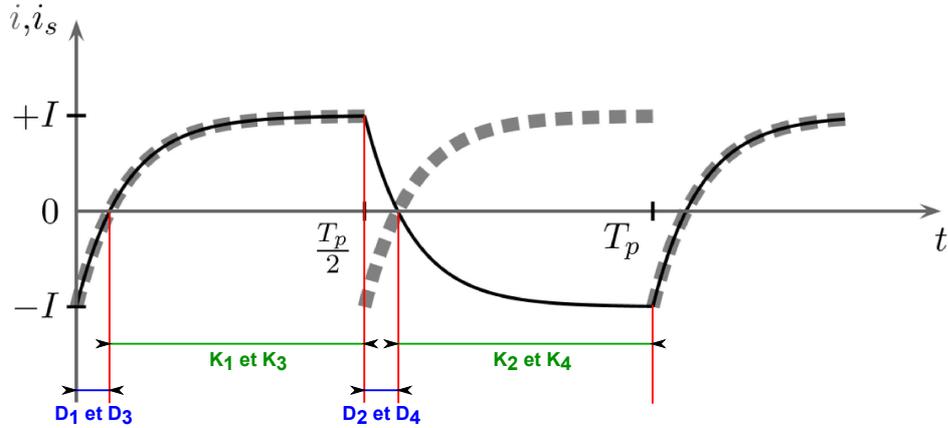


FIGURE 6 – Représentation des intensités i_s et i en fonction du temps (i_s en trait noir plein, i en traits tiretés gris).

18) Les interrupteurs qui assurent le passage effectif du courant sont indiqués en bas de la figure 6. Pour les déterminer, on tient compte des K_n qui sont débloqués. Ce sont eux qui assurent le passage du courant quand celui-ci est dans le bon sens par rapport au triangle du symbole du transistor. Si le courant n'est pas dans le bon sens, ce sont les diodes en anti-parallèle qui prennent le relais.

19 Le théorème du pont diviseur de tension permet d'écrire, en complexes :

$$\frac{U_R}{U_s} = \frac{R}{Z_L + R} \Rightarrow \underline{H} = \frac{U_R}{U_s} = \frac{R}{jL\omega + R} \Rightarrow \underline{H} = \frac{1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} \text{ avec } \omega_c = \frac{R}{L} = \frac{1}{\tau}. \quad (9)$$

Le gain et le déphasage s'écrivent :

$$G(\omega) = |\underline{H}| = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2}} \text{ et } \phi(\omega) = \arg(\underline{H}) = -\arctan\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right). \quad (10)$$

20) On déduit le développement en série de Fourier de U_R de celui de U_s et de l'action du filtre RL qui, en tant que filtre linéaire, affecte séparément chaque harmonique :

$$U_R(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{G(n\omega_s) \frac{2E}{n\pi} [1 - (-1)^n]}_{\stackrel{\text{déf.}}{=} b'_n} \sin(n\omega_s t + \phi(n\omega_s)).$$

Les amplitudes des harmoniques de U_R sont :

$$A'_n = |b'_n| = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{n\omega_s}{\omega_c}\right)^2}} \frac{2E}{n\pi} [1 - (-1)^n].$$

La décroissance des amplitudes des harmoniques est rapidement proportionnelle à $\frac{1}{n^2}$. Ce spectre est donc moins riche en hautes fréquences (suite au filtrage passe-bas) que celui de U_s , ce qui est meilleur pour le raccordement au réseau électrique.