

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

4 heures

Calculatrices autorisées

Physique–Chimie 2

PSI

2016

Les données numériques utiles sont regroupées en fin d'énoncé.

I Le chlorure de sodium, un sel courant pour de nombreuses applications

Le chlorure de sodium NaCl peut être obtenu soit à partir d'eau de mer par évaporation (sel marin) soit à partir de gisements souterrains (sel minier).

I.A – Obtention de cristaux de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer

La composition moyenne de l'eau de mer pour une salinité de $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ correspond à $27,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium et $3,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de magnésium. Le sel de mer est obtenu par évaporation de l'eau sous l'action conjuguée du soleil et du vent.

I.A.1)

- Commenter le fait que la salinité de l'eau de mer est supérieure à la concentration massique en chlorure de sodium.
- Justifier que le vent et le soleil sont favorables à l'évaporation.

I.A.2) Calculer la concentration molaire moyenne en chlorure de sodium de l'eau de mer.

I.A.3) Pour une solution à $27,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium dans de l'eau pure déterminer :

- le pourcentage de diminution volumique pour obtenir l'apparition du premier cristal. Le pourcentage de diminution volumique correspond à $(V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}})/V_{\text{initial}}$, où V_{initial} est le volume initial de la solution et V_{limite} le volume de celle-ci lors de l'apparition du premier cristal ;
- le pourcentage de diminution volumique pour avoir précipitation à 80%. Quel pourrait être l'intérêt de ne pas évaporer toute l'eau ?
- Sachant que l'eau de mer contient aussi en proportions non négligeables ($3,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) du chlorure de magnésium MgCl_2 , comment sont modifiés qualitativement les pourcentages de diminution volumique ? Comment nomme-t-on un tel effet ?

I.B – Production de dichlore Cl_2 et de soude NaOH

Industriellement trois procédés permettent de produire du dichlore Cl_2 , de la soude NaOH et du dihydrogène H_2 à partir de solutions concentrées de chlorure de sodium NaCl (saumure) : le procédé à diaphragme, le procédé à cathode de mercure et le procédé à membrane. On s'intéressera ici au procédé à diaphragme.

Le schéma d'une cellule d'électrolyse industrielle du procédé à diaphragme est donné figure 1 et les courbes intensité potentiel correspondantes figure 2. Dans ce procédé :

- les anodes en titane sont revêtues d'un mélange à base de ruthénium permettant d'abaisser la surtension du couple Cl_2/Cl^- ;
- les cathodes sont en acier ;
- l'électrolyte utilisé est une solution de NaCl à $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de $3,5 \text{ V}$;
- on constate un dégagement de dichlore Cl_2 à l'anode et de dihydrogène H_2 à la cathode ;
- si la concentration en ions chlorure Cl^- diminue trop, on observe un dégagement de dioxygène O_2 .

Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes OH^- , ni le dihydrogène H_2 ne soient en contact avec le dichlore Cl_2 .

I.B.1) Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.

I.B.2) Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.

I.B.3) Recopier l'allure du graphique présenté figure 2 en indiquant sur les portions de courbes les transformations chimiques correspondantes, puis en construisant la tension à appliquer pour une intensité donnée. Quel problème rencontre-t-on si on applique une tension trop forte ?

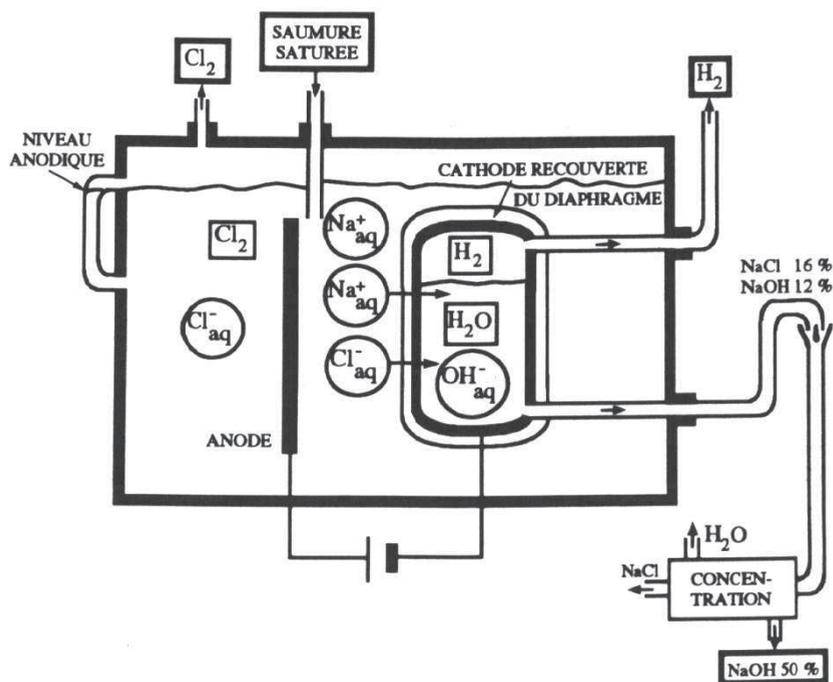


Figure 1 Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

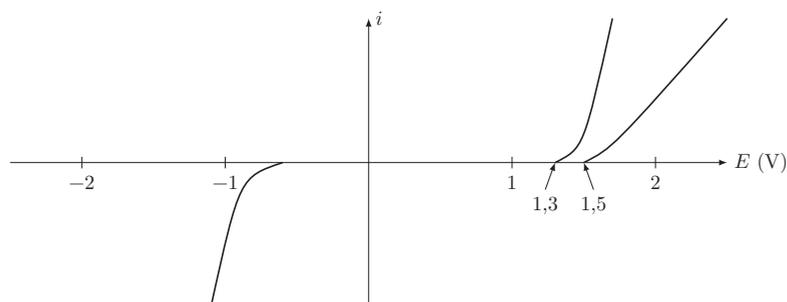


Figure 2 Courbes intensité-potential pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

I.B.4) Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore et non du dioxygène à l'anode ? Justifier l'utilisation du ruthénium pour la fabrication des anodes.

I.B.5) Sachant que le rendement faradique est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 m^3 de gaz dichlore à 25°C sous 1 bar.

I.B.6) Justifier le problème observé si la concentration en chlorure Cl^- diminue trop.

I.B.7) Justifier l'affirmation selon laquelle il ne faut pas que les ions hydroxydes OH^- « rencontrent » le dichlore Cl_2 , après avoir attribué à chaque espèce chimique de l'élément chlore un domaine A, B, C ou D du diagramme E -pH de l'élément chlore (figure 3).

I.B.8) Retrouver sur ce diagramme la valeur du $\text{p}K_a$ du couple HClO/ClO^- .

I.B.9) Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$.

I.B.10) Écrire la réaction du dichlore Cl_2 en milieu basique. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.

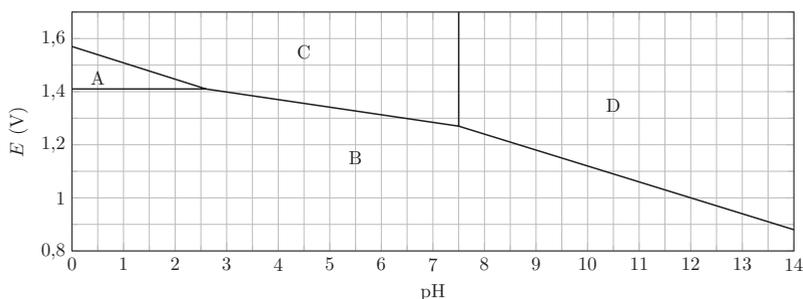


Figure 3 Diagramme E -pH de l'élément chlore – Les espèces envisagées sont : $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ – Tracé pour une concentration totale en élément chlore $c_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec équirépartition aux frontières

I.B.11) Déterminer la température de flamme adiabatique de la réaction du dichlore Cl_2 avec le dihydrogène H_2 produisant de l'acide chlorhydrique gazeux HCl sous 1 bar, pour une température initiale de 298 K. Justifier alors le risque d'explosion lié à la « rencontre » entre les deux réactifs.

I.B.12) En observant le schéma de la figure 1, répondre aux questions suivantes.

- Quel est le double rôle du diaphragme ?
- L'utilisation d'un diaphragme constitué de fibres d'amiante imprégnées de résines organofluorées, induit une surconsommation d'énergie. Quel facteur électrocinétique intervient dans cette augmentation d'énergie consommée ?
- Pourquoi par ce procédé obtient-on de la soude impure ?

II De la cuisson des œufs

Cette partie a pour objet l'étude d'un cuiseur à œufs.



Figure 4 Vue de profil, vue de dessus, vue de dessus sans la cloche (laissant voir la grille)

Cet appareil cuit des œufs (au nombre de 1 à 7) grâce à la vapeur d'eau qui se forme par ébullition de l'eau placée dans le fond du cuiseur.

Les œufs à cuire selon différents degrés de cuisson (coque, mollet, dur) sont placés sur une grille percée de 7 trous circulaires et de 6 trous périphériques permettant la circulation de la vapeur d'eau dans l'enceinte de cuisson.

Des orifices sont percés au sommet de la cloche métallique pour permettre à la vapeur de s'échapper.

La puissance électrique consommée par l'appareil est : $\mathcal{P} = 350 \text{ W}$. On considérera que cette puissance est intégralement consommée par la résistance chauffante.

La quantité d'eau placée dans le cuiseur est mesurée à l'aide d'un gobelet gradué selon le nombre d'œufs à cuire et le type de cuisson désirée (voir figure 6). Le fond est bombé à cause de la présence d'une pique sous la base du gobelet permettant le perçage du sommet de l'œuf lors de la cuisson afin d'éviter la rupture de la coquille.

Problématique

On voit sur les graduations du gobelet que la quantité d'eau nécessaire à la cuisson est d'autant plus grande que le nombre d'œufs à cuire est faible, ce qui est a priori étonnant. Les sous-parties qui suivent vont permettre d'analyser ce phénomène.

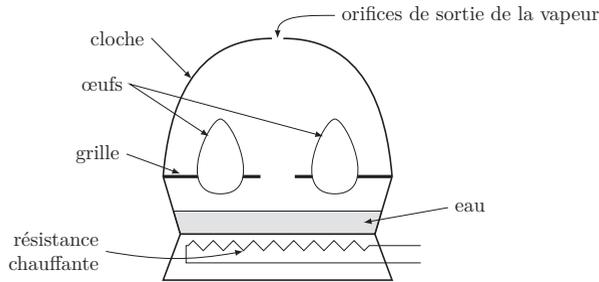


Figure 5 Schéma général du cuiseur

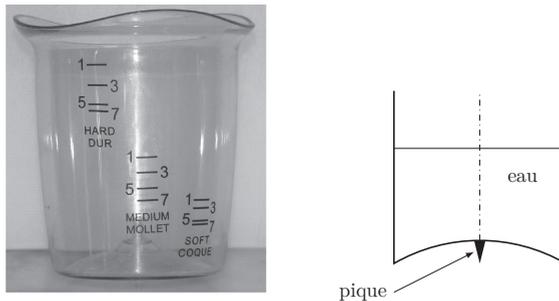


Figure 6 Photo et schéma du gobelet

Fonctionnement du cuiseur

Le volume d'eau nécessaire à la cuisson d'un seul œuf dur est de 120 mL. Les œufs à la température initiale $T_0 = 20\text{ °C}$ sont placés dans le cuiseur et la masse d'eau m_0 contenue dans le gobelet (à la même température initiale T_0) est versée sous les œufs. Cette eau est portée à ébullition sous $p = 1\text{ bar}$, puis évaporée. Le cuiseur s'arrête quand toute l'eau s'est évaporée.

Notons c la capacité thermique massique de l'eau liquide, T_{eb} sa température d'ébullition dans les conditions de l'expérience, $h \approx 1200\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ le coefficient de transfert conducto-convectif (eau \leftrightarrow œuf) et $m(t)$ la masse d'eau contenue dans le cuiseur à l'instant t .

Soient Δt_1 la durée de chauffage de l'eau de T_0 à T_{eb} et Δt_2 la durée de la cuisson des œufs, qui correspond à l'évaporation totale de l'eau. Pendant cette deuxième phase, on supposera que la vapeur d'eau est à la température T_{eb} sous la pression $p = 1\text{ bar}$.

II.A – Chauffage de l'eau

II.A.1) Soit m_c la valeur en eau du cuiseur (on rappelle que la valeur en eau d'un objet est la masse d'eau ayant même capacité thermique que cet objet). En supposant la transformation adiabatique pendant le chauffage, exprimer Δt_1 en fonction des données.

II.A.2) On place dans le cuiseur une masse d'eau $m_0 = 125\text{ g}$. On mesure alors une durée de chauffage $\Delta t_0 = 150\text{ s}$ avant de parvenir à l'ébullition. En déduire la valeur en eau du cuiseur.

II.B – Détermination de la durée de cuisson Δt_2

II.B.1) Mécanisme de la cuisson des œufs

Un œuf est composé de trois parties :

- une coquille très mince ;
- le blanc d'œuf constituant les deux tiers de l'œuf. C'est un liquide composé à environ 90% d'eau et 10% de protéines, sels minéraux et vitamines ;
- le jaune d'œuf est composé à moitié d'eau, de 15% de protéines et de 30% de lipides.

Lors de la cuisson (type œuf dur) les protéines se déroulent partiellement et se lient pour former un réseau qui piège l'eau : c'est un gel. Les œufs caoutchouteux sont ceux qui ont perdu trop d'eau ; c'est aussi la sur-cuisson du jaune qui le fait devenir sableux. Quand un œuf est cuit à 100 °C , la masse diminue progressivement à mesure que l'eau est éliminée du gel formé. Quand un œuf est cuit à une température peu

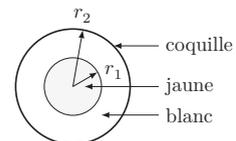


Figure 7 Structure interne d'un œuf

supérieure à la température de coagulation de ses protéines, il coagule en conservant son eau, gage de moelleux. Le jaune d'œuf commence à épaissir à 65 °C. Il coagule totalement à une température de 85 °C.

Justifier l'existence de la pique sous le fond du gobelet.

II.B.2) Modélisation et établissement de l'équation de la chaleur

Pour déterminer le temps de cuisson, il est nécessaire de résoudre l'équation de la chaleur en régime dépendant du temps. On modélise un œuf comme un ensemble de deux sphères concentriques de rayons r_1 et r_2 limitant le jaune et le blanc (figure 7).

Afin de simplifier l'étude, on va négliger l'influence de la coquille et considérer l'intérieur de l'œuf comme homogène et ayant les propriétés thermodynamiques de l'eau : masse volumique μ , capacité thermique massique c et conductivité thermique λ .

a) Établir l'équation de la chaleur en coordonnées sphériques, en faisant un bilan énergétique sur une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr .

b) On introduit les variables réduites : $\rho = r/r_2$ et $\tau = t/\theta$. Exprimer θ en fonction de μ , c , r_2 et λ pour que l'équation de la chaleur s'écrive :

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \tau} \quad (\text{II.1})$$

Commenter la dépendance de θ par rapport à r_2 .

II.B.3) Résolution de l'équation de la chaleur

a) Afin de résoudre cette équation *en régime dépendant du temps*, on pose dans un premier temps

$$T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + f(\rho)g(\tau)$$

En utilisant l'équation de la chaleur, montrer que la composante temporelle $g(\tau)$ vérifie l'équation

$$\frac{1}{g(\tau)} \frac{dg(\tau)}{d\tau} = -A^2$$

où A est une constante réelle positive, inconnue à ce stade de la résolution.

Donner l'expression de $g(\tau)$ à une constante multiplicative près et justifier le signe $-$ figurant devant A^2 .

b) Pour trouver la composante spatiale de $T(\rho, \tau)$, on pose $f(\rho) = \frac{F(\rho)}{\rho}$. Montrer alors que $F(\rho)$ est solution de l'équation

$$\frac{d^2 F(\rho)}{d\rho^2} + A^2 F(\rho) = 0$$

En déduire l'expression de $f(\rho)$.

c) Montrer alors que la solution générale de l'équation II.1 peut s'écrire sous la forme

$$T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \sum_i \frac{\beta_i \sin(A_i \rho)}{\rho} \exp(-A_i^2 \tau) \quad (\text{II.2})$$

Quelles sont les différentes conditions qui permettent théoriquement de calculer les coefficients β_i et A_i ?

II.B.4) Détermination des constantes dans l'approximation de Fourier

Dans le cadre de l'approximation de Fourier, on ne conserve dans l'expression II.2 que le terme associé à la constante de temps la plus longue, donc celui correspondant au coefficient A_i le plus petit (qui sera noté A dans la suite), car les autres termes sont rapidement amortis au cours du temps :

$$T(\rho, \tau) \approx T_{\text{eb}} + \frac{\beta \sin(A\rho)}{\rho} \exp(-A^2 \tau)$$

a) On suppose que les échanges thermiques au niveau de la coquille sont donnés par la loi de Newton $\vec{j}_{\text{th}} = h(T(\rho = 1, \tau) - T_{\text{eb}})\vec{u}_r$. En écrivant deux expressions permettant d'exprimer le flux thermique entrant dans l'œuf, montrer que A est solution de l'équation

$$\frac{A}{1 - r_2 h / \lambda} = \tan A$$

b) Pour un œuf moyen, on a $r_2 = 2,5$ cm. Montrer que dans ces conditions, on peut prendre $A \approx \pi$ comme première solution de l'équation précédente dans \mathbb{R}^{+*} . Évaluer l'erreur commise.

c) Exprimer alors $T(\rho, \tau)$ avec la valeur de A précédente. Quelle conséquence peut-on en tirer sur la température à la surface de l'œuf ? Montrer que cela revient à considérer une des grandeurs caractéristiques du problème comme infinie.

d) Calculer β en exprimant la température au centre de l'œuf à $t = 0$.

II.B.5) Calcul de la durée de cuisson Δt_2 pour un œuf dur

a) Exprimer en fonction de θ et des autres données du problème la durée de cuisson Δt_2 à l'état dur d'un œuf de rayon r_2 , pour lequel la température au centre doit atteindre $T_c = 80^\circ\text{C}$.

b) Calculer Δt_2 pour un œuf de rayon $r_2 = 2,5$ cm. Commenter le résultat obtenu.

II.C – Détermination de la masse d'eau à placer dans le cuiseur

II.C.1) Détermination approchée de l'énergie de cuisson d'un œuf dur \mathcal{E}_d

a) En faisant un bilan énergétique très simple entre l'état final et l'état initial, donner une borne inférieure $\mathcal{E}_{d\min}$ de l'énergie de cuisson \mathcal{E}_d d'un œuf dur. Faire l'application numérique.

b) De la même façon, donner une borne supérieure $\mathcal{E}_{d\max}$ de l'énergie \mathcal{E}_d . Faire l'application numérique.

c) Dans la suite, on adoptera comme valeur de l'énergie \mathcal{E}_d la moyenne arithmétique de $\mathcal{E}_{d\min}$ et $\mathcal{E}_{d\max}$. Calculer numériquement cette valeur.

II.C.2) Pendant la phase de cuisson, on peut considérer l'eau contenue dans le cuiseur comme un système ouvert en écoulement permanent, admettant en entrée de l'eau liquide à la température T_{eb} et en sortie de la vapeur d'eau à T_{eb} (noter que, dans cette modélisation, les œufs font partie de l'extérieur du système).

Soit \mathcal{P} la puissance thermique fournie par la résistance chauffante, \mathcal{P}_f la puissance associée aux pertes thermiques dans les différentes parties du cuiseur (socle, cloche...).

On note :

- D_m le débit massique de vapeur en sortie ;
- n le nombre d'œufs dans le cuiseur ;
- ℓ_v la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau liquide à 100°C , $\ell_v = 2,26 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- $\mathcal{E}(t)$ l'énergie cédée à un œuf entre le début de sa cuisson et l'instant t ;
- \mathcal{E}_X l'énergie nécessaire à la cuisson d'un œuf dans l'état $X \equiv \begin{cases} d : & \text{dur} \\ m : & \text{mollet} \\ c : & \text{coque} \end{cases}$.

En appliquant le premier principe au système ouvert en régime permanent pendant la durée dt , établir la relation entre D_m , \mathcal{P} , \mathcal{P}_f , $\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt}$ et le nombre d'œufs n .

II.C.3) On introduit dans le cuiseur une masse m_0 d'eau liquide, qui va donc être vaporisée pendant la phase de cuisson de durée Δt_2 . Montrer que

$$m_0 = \frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f)\Delta t_2 - n\mathcal{E}_X}{\ell_v}$$

Justifier alors les graduations du gobelet.

II.C.4) Exprimer la puissance thermique minimale que doit fournir la résistance électrique pour pouvoir cuire 7 œufs durs. Faire l'application numérique en considérant $\mathcal{P}_f \approx 0$ et en prenant $\mathcal{E}_d = 19 \text{ kJ}$ pour un œuf de 2,5 cm de rayon dont le temps de cuisson est d'environ 10 minutes. Comparer à la puissance du cuiseur et commenter.

II.C.5) On donne figure 8 la représentation graphique de la masse d'eau m_0 contenue dans le gobelet en fonction du nombre d'œufs pour les trois degrés de cuisson (d, m, c). Analyser ces courbes à la lumière des résultats précédents. En particulier :

- déterminer la taille des œufs (c'est-à-dire leur rayon) qui ont servi à « étalonner » le gobelet ;
- le temps de cuisson d'un œuf dur vous semble-t-il conforme aux résultats obtenus plus haut ?

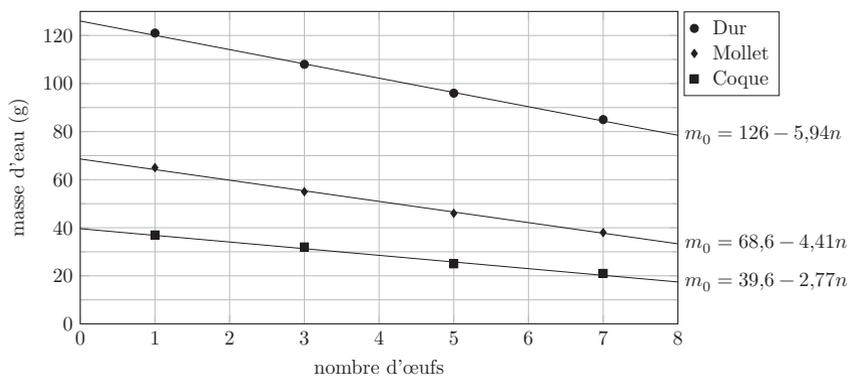


Figure 8 Masse d'eau à introduire dans le cuiseur en fonction du nombre d'œufs, pour les différents choix de cuisson

Données

Données à 298 K.

Extrait du tableau périodique (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Numéro atomique	1	6	7	8	11	12	17
Symbole	H	C	N	O	Na	Mg	Cl
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	23,0	24,3	35,5

Rayons ioniques

$$\text{Na}^+ = 97,0 \text{ pm}$$

$$\text{Cl}^- = 181 \text{ pm}$$

Potentiels standards

$$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})} = -2,71 \text{ V}$$

$$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})} = 0 \text{ V}$$

$$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\text{g})} = 1,23 \text{ V}$$

$$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 1,36 \text{ V}$$

Couple acide/base : HClO/ClO^-

Données sur NaCl

$$K_s(25^\circ\text{C}) = 36,0$$

$$\text{solubilité à } 100^\circ\text{C} : 391,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{température de fusion} : 801^\circ\text{C}$$

Données sur HCl(g)

$$\text{enthalpie standard de formation} : -92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{capacité thermique molaire standard} : 29,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Données sur l'eau

$$\text{masse volumique} : 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\text{capacité thermique massique} : 4180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{conductivité thermique} : 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{chaleur latente massique de vaporisation} : 2,26 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\text{produit ionique} : K_e = 10^{-14}$$

$$\text{température d'ébullition sous 1 bar} : 100^\circ\text{C}$$

Constantes

$$\text{Constante d'Avogadro} \quad N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Faraday} \quad F = N_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\text{Charge élémentaire} \quad e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{On prendra } \frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x \text{ et } T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.$$

• • • FIN • • •