

SESSION 2011

**CONCOURS EXTERNE ET INTERNE
DE TECHNICIENS DE LABORATOIRE**

**SPÉCIALITÉ B
SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES**

ÉPREUVE À CARACTÈRE SCIENTIFIQUE

Durée : 2 heures
Coefficient : 1

Le sujet comprend trois parties indépendantes : chimie, physique et physique appliquée.

Il comporte 23 pages : la page de garde, page 1, la partie chimie, pages 2 à 8, la partie physique pages 9 à 15 et la partie physique appliquée pages 16 à 23.

Ni le sujet ni les brouillons ne seront repris au terme de l'épreuve.

Le sujet est volontairement long. Selon ses compétences, il est concevable qu'un candidat traite une partie plus longuement que les autres sans négliger par ailleurs les autres parties du sujet.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en précisant les initiatives qu'il prend pour la rédaction de sa solution.

Les supports et documents de tous types sont interdits sous peine de radiation de l'épreuve.

Cette remarque inclut toute banque de données.

Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être utilisé pour la résolution des questions ultérieures, même si la démonstration n'a pas été effectuée.

Des copies claires, des résultats encadrés et une marge nette sont souhaités. Les copies illisibles seront pénalisées.

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Vous devez impérativement vous abstenir de signer ou d'identifier votre copie.

Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Toute annotation distinctive mènera à l'annulation de votre épreuve.

CHIMIE**1^{ère} partie : Un accumulateur du futur : la « batterie » lithium-air**

Depuis la commercialisation du premier accumulateur lithium-ion en 1991 par la société Sony, les « batteries » utilisant le lithium se sont imposées comme les instruments incontournables du stockage de l'énergie. Aujourd'hui, ces accumulateurs se retrouvent dans des applications aussi diverses que les éoliennes, les ordinateurs portables ou les baladeurs, ainsi que les voitures électriques...

Plus performants que leurs confrères à base de plomb ou de nickel, ils sont sans cesse l'objet de nouvelles améliorations, et représentent la voie la plus prometteuse pour le stockage de l'énergie, tant pour les applications stationnaires que les applications embarquées.

On se propose dans un premier temps d'explorer quelques caractéristiques du métal lithium et d'expliquer l'engouement fort suscité par ce métal pour l'élaboration de tout type d'accumulateurs. Dans un deuxième temps, on étudiera plus en détail le fonctionnement de l'accumulateur lithium-air.

Données

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

Masse atomique molaire du lithium $M = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Numéro atomique du lithium $Z = 3$

Cristal de lithium : paramètre de la maille $a = 350 \text{ pm}$

Potentiels standard à 298 K :

$$E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$

Volume molaire du gaz parfait, à 298 K et pression atmosphérique : $V_m = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charge de l'électron, en valeur absolue : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Masse volumique de l'eau à 298 K : $\rho = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1 . A PROPOS DU LITHIUM

Aux températures ordinaires, le lithium cristallise dans le système cubique centré.

- 1.1. Donner la structure électronique d'un atome de lithium. Indiquer la place de l'élément lithium dans la classification périodique. À quelle famille appartient-il ?
- 1.2. Justifier succinctement la formation de l'ion lithium Li^+ à partir de la structure électronique de l'atome de lithium.
- 1.3. Calculer la masse (en kg) d'un atome de lithium.
- 1.4. Représenter la maille élémentaire du lithium. Combien chaque maille contient-elle d'atomes de lithium ?
- 1.5. Montrer que la masse volumique du lithium ρ_{Li} est de l'ordre de $540 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- 1.6. Comparer la valeur de ρ_{Li} à celle de la masse volumique de l'eau. Conclure sur un des intérêts du lithium pour les accumulateurs équipant les applications mobiles (téléphones et ordinateurs portables, baladeurs, voitures électriques...).

2 . ACCUMULATEUR LITHIUM-AIR

Parmi les voies de développement prometteuses des accumulateurs au lithium figure l'accumulateur lithium-air dont les premiers exemplaires pourraient être commercialisés d'ici une trentaine d'années.

L'air ayant une masse volumique très faible, ce type d'accumulateur fait espérer le stockage d'une grande quantité d'énergie pour une faible masse, autrement dit une densité énergétique élevée. Dans ce cas, le lithium sous forme métal est utilisé comme anode tandis que la cathode est formée d'une électrode dite « à air », basée sur le couple O_2/H_2O .

- 2.1. Ecrire la demi-équation électronique associée au couple Li^+/Li . En déduire la relation existant entre le nombre de moles d'électrons échangés et la quantité de matière de lithium consommée.
- 2.2. Ecrire la demi-équation électronique associée au couple O_2/H_2O . En déduire la relation existant entre le nombre de moles d'électrons échangés et la quantité de matière de dioxygène consommé.
- 2.3. Donner l'équation globale de fonctionnement de la pile Li-air.
- 2.4. Donner l'expression de la loi de Nernst pour chacun des deux couples Li^+/Li et O_2/H_2O .
- 2.5. Expliciter la définition de la force électromotrice standard de la pile Li-air constituée de deux demi-piles basées sur les couples précédents et donner sa valeur numérique à 298 K.
- 2.6. Faire un schéma de principe de la pile ainsi constituée. Indiquer le nom de chaque électrode en fonction du type de réaction redox dont elle est le siège, la polarité de chaque électrode, le sens conventionnel de déplacement du courant électrique ainsi que le sens de déplacement des électrons.
- 2.7. En supposant un fonctionnement de l'accumulateur Li-air en régime continu permanent, donner la relation liant l'intensité I délivrée par l'accumulateur, la quantité de charge échangée Q et la durée de fonctionnement Δt de l'accumulateur. Exprimer ensuite Q à partir du nombre de moles d'électrons échangés n_e .
- 2.8. Donner la relation entre le nombre de moles de lithium consommé n_{Li} et la masse de lithium correspondante m_{Li} .
- 2.9. Donner la relation entre le nombre de moles de dioxygène consommé n_{O_2} et le volume à 298K de dioxygène correspondant V_{O_2} .
- 2.10. Déduire des questions précédentes la masse de lithium et le volume de dioxygène nécessaires à l'obtention d'un courant de valeur $I = 1,00$ A sur une plage de fonctionnement en régime continu permanent de durée $\Delta t = 1,00$ h.

2^{ème} partie : Biocarburants et additifs écologiques

Les biocarburants apparaissent être une alternative écologique intéressante aux carburants usuels, essentiellement due à ce qu'ils émettent nettement moins de gaz à effet de serre (diminution d'au moins 60 à 70% selon l'Institut Français du Pétrole).

L'éthanol utilisé comme biocarburant (bioéthanol) est actuellement produit principalement par fermentation du sucre (saccharose) extraits de produits agricoles (betterave, canne à sucre...).

La formation de bioéthanol à partir du saccharose se fait en deux grandes étapes :

- Hydrolyse ou inversion du saccharose (enzyme invertase) : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \text{glucose} + \text{fructose}$
- Fermentation du glucose $C_6H_{12}O_6$ en l'absence de dioxygène : $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$

3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'INVERSION DU SACCHAROSE

On étudie dans un premier temps la cinétique de la réaction d'inversion du saccharose, première étape de la formation de biocarburant. Cette réaction s'effectue en présence d'une enzyme, qui joue le rôle de catalyseur.

La réaction d'inversion du saccharose peut également être catalysée par les acides. On étudie la cinétique de cette réaction dans une solution tampon phosphorique de pH = 5,0 dont la préparation sera étudiée plus loin.

L'équation de la réaction s'écrit : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \text{glucose} + \text{fructose}$

On donne la loi de Biot pour une solution : $\alpha = \sum_i [\alpha]_i \cdot l \cdot c_i$

où α est le pouvoir rotatoire de la solution, $[\alpha]_i$ le pouvoir rotatoire spécifique de la substance i à la concentration c_i (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) et l est la longueur de la cuve du polarimètre (en dm).

- 3.1. Qu'est ce qu'une substance chirale ? Comment se manifeste expérimentalement la chiralité ? Quelle particularité structurale possède une molécule chirale ?
- 3.2. De quels facteurs dépend le pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce ? Quelles sont les conditions expérimentales habituellement utilisées pour les valeurs répertoriées dans les bases de données du type « Handbook » ?
- 3.3. Donner le schéma de principe, légendé, d'un polarimètre de Laurent.

Le suivi polarimétrique de la concentration de la solution en saccharose en fonction du temps t donne les résultats regroupés dans le tableau suivant :

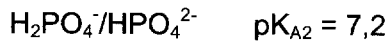
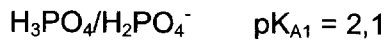
t (h)	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
[S] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,00	0,920	0,847	0,779	0,717	0,660

- 3.4. En supposant la réaction d'ordre 1, montrer que l'équation différentielle donnant l'évolution de la concentration de saccharose au cours du temps s'écrit $-d[S]/[S] = k \cdot dt$.
 - 3.5. En déduire la relation existant entre $[S]$ et t dans l'hypothèse d'un ordre 1. On notera $[S]_0$ la concentration en saccharose à l'instant initial $t = 0$.
- On souhaite maintenant vérifier que la réaction d'inversion étudiée est bien d'ordre 1 par rapport à S.
- 3.6. Reproduire le tableau ci-dessus et le compléter en ajoutant la ligne $\ln([S]/[S]_0)$.
 - 3.7. Par la représentation graphique de $\ln([S]/[S]_0)$ en fonction de t , ou une régression linéaire sur ces mêmes séries de données, montrer en expliquant votre démarche que la réaction d'inversion est d'ordre 1 par rapport à S.
 - 3.8. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction d'inversion en précisant son unité.
 - 3.9. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer sa valeur.

4. PRÉPARATION DE LA SOLUTION TAMPON

Données

□ Constantes d'acidité à 298 K :



On s'intéresse maintenant à la préparation de la solution tampon utilisée lors de l'étude cinétique de la réaction d'inversion du saccharose.

On cherche à préparer un litre de solution tampon de pH égal à 5,0 et de concentration totale en espèces phosphorées c égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La préparation s'effectue à partir d'une solution concentrée d'acide phosphorique, à laquelle on ajoute de l'hydroxyde de sodium NaOH (soude) pour atteindre la valeur de pH désirée.

4.1. Donner les propriétés d'une solution tampon.

On dispose d'une bouteille de solution commerciale d'acide phosphorique H_3PO_4 sur laquelle figurent les informations suivantes :

pourcentage massique : 85,0% densité $d = 1,71$

masse molaire $M = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$ pictogramme :



- 4.2. Que signifie le pictogramme figurant sur la bouteille ? Quelles sont les précautions à prendre lors de sa manipulation ?
- 4.3. Déterminer la concentration molaire apportée en acide phosphorique de la solution commerciale.
- 4.4. Calculer le volume de solution commerciale à prélever en vue de la préparation d'un litre de solution S de concentration apportée en acide phosphorique c égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4.5. Décrire avec précision les différentes étapes du mode opératoire suivi pour la préparation de cette solution S en indiquant le nom complet et la contenance de la verrerie utilisée.
- 4.6. Calculer le pH de la solution S d'acide phosphorique de concentration c égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4.7. Quelle est l'espèce phosphorée majoritaire dans une solution tampon phosphorique de pH = 5 ?
Expliciter la réponse.
- 4.8. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute l'hydroxyde de sodium à la solution d'acide phosphorique afin d'obtenir la solution tampon précédente. Montrer que cette réaction est quantitative en calculant sa constante d'équilibre.

L'ajout d'hydroxyde de sodium, sous forme solide, sera supposé sans variation de volume de la solution. On donne la masse molaire de la soude $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$. On rappelle que l'on souhaite obtenir une solution tampon de pH égal à 5,0

- 4.9. Exprimer les concentrations dans la solution, de l'acide phosphorique H_3PO_4 et de l'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- en fonction de la quantité de matière n_A en H_3PO_4 et de la quantité de matière n_B en NaOH (avec $n_B < n_A$) introduites dans la fiole et du volume V de cette dernière.
- 4.10. En déduire l'expression du pH de la solution en fonction de n_A , n_B et d'une des trois constantes d'acidité associées aux couples de l'acide phosphorique.
- 4.11. En déduire la valeur du rapport $\frac{n_B}{n_A - n_B}$ puis celle de la quantité de matière n_B . Calculer la masse d'hydroxyde de sodium m_B à ajouter pour obtenir un pH égal à 5,0.

5. ÉTUDE DE LA RÉACTION DE FERMENTATION DU GLUCOSE, ET DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE LA MOLÉCULE DE GLUCOSE

On se tourne maintenant vers la seconde étape de production des biocarburants, la fermentation du glucose.

Données

- Masse molaire du glucose : 180 g.mol^{-1}
- Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1} :
- | | |
|--------------------|---------|
| glucose | - 1260 |
| dioxyde de carbone | - 393,5 |
| éthanol | - 277,0 |
- Formule semi développée du glucose : $\text{CHO} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$

- 5.1. Donner la représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone dégagé lors de la fermentation du glucose.
- 5.2. Indiquer la structure spatiale de cette molécule, en précisant les valeurs des angles de liaison.

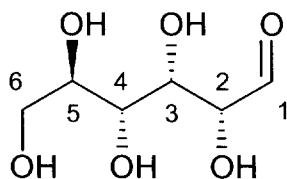
La réaction de fermentation du glucose s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

- 5.3. Comment qualifie-t-on une réaction qui libère de l'énergie thermique ?
- 5.4. Calculer l'enthalpie associée à la réaction de fermentation du glucose à partir des enthalpies standard de formation.
- 5.5. Donner le nom des deux groupes caractéristiques présents dans la molécule de glucose puis celui des familles chimiques correspondantes.
- 5.6. Qu'observe-t-on lorsqu'on verse quelques gouttes de 2,4-dinitrophénylhydrazine dans un tube contenant une solution saturée de glucose ? Expliquer.
- 5.7. Nommer le glucose en nomenclature systématique.

- 5.8. La molécule de glucose est-elle polaire ? Justifier et conclure quant à sa solubilité dans l'eau.
- 5.9. Définir un atome de carbone asymétrique. Recopier la formule semi-développée de la molécule de glucose et repérer par un astérisque le(s) atome(s) de carbone asymétrique présent(s).
- 5.10. Combien de stéréoisomères de configuration correspondent à cette formule ?

La molécule de D-glucose correspond à un des stéréoisomères du glucose.

On donne la représentation en notation topologique et perspective de Cram de la molécule de D-glucose.



D-glucose

- 5.11. Donner la représentation de Fischer du D-glucose.
- 5.12. Déterminer, en la justifiant, la configuration absolue (R ou S) de l'atome de carbone portant le numéro 5.

6. OBTENTION D'ÉTHANOL ANHYDRE

Une fois l'étape de fermentation achevée, l'obtention d'éthanol anhydre fait à son tour intervenir deux étapes de purification : une étape de distillation classique, produisant de l'éthanol à 96%, suivie d'une étape de traitement sur tamis moléculaire.

- 6.1. Faire un schéma annoté du montage utilisé pour effectuer une distillation fractionnée au laboratoire.
- 6.2. Pourquoi l'éthanol obtenu lors de la première étape n'est-il pur qu'à 96% ?
- 6.3. Quel est le rôle du tamis moléculaire utilisé à la seconde étape ? Par quel composé peut-il être remplacé ? Qu'obtient-on à l'issue de cette étape ?

7. TRANSFORMATION DE L'ÉTHANOL EN ETBE (ETHYL TERTIOBUTYLETHEROXYDE)

L'utilisation en Europe du bioéthanol se fait actuellement essentiellement sous la forme d'un de ses dérivés, le 2-éthoxy-2-méthylpropane (ou ETBE) qui peut être mélangé à hauteur de 15 % dans l'essence. Sa synthèse industrielle se fait par réaction entre l'éthanol et le 2-méthylpropène en présence d'un acide.

- 7.1. Écrire l'équation de la réaction.
- 7.2. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette synthèse en commençant par l'action de l'ion H^+ sur le 2-méthylpropène.
- 7.3. Quel est le rôle joué par l'ion hydrogène H^+ dans cette réaction ? Expliciter la réponse.
- 7.4. L'éthanol utilisé doit être le plus anhydre possible afin d'éviter la réaction parasite de l'eau sur l'isobutène. Écrire l'équation de cette réaction, et nommer le composé obtenu.

Une autre synthèse de l'ETBE est possible par réaction entre le 2-méthylpropan-2-olate de sodium et l'iodure d'éthyle.

7.5. Écrire l'équation de cette réaction en faisant apparaître les formules semi-développées du 2-méthylpropan-2-olate de sodium et de l'iodure d'éthyle (on pourra utiliser la notation topologique).

7.6. Parmi les termes suivants, lesquels peut-on choisir pour caractériser la réaction d'étherification faisant intervenir un ion alcoolate et un halogénure d'alkyle méthylié ou primaire : substitution, élimination, addition, nucléophile, électrophile, radicalaire ? Justifier le choix.

Quel chimiste a donné son nom à ce type de synthèse ?

7.7. Comment obtenir le 2-méthylpropan-2-olate de sodium à partir du 2-méthylpropan-2-ol ?

Écrire l'équation de la réaction correspondante.

7.8. Pourquoi cette deuxième méthode de synthèse de l'ETBE n'est-elle pas adoptée par l'industrie ?

PHYSIQUE

Chaque année, la Terre reçoit du Soleil 15000 fois plus d'énergie que celle nécessaire à la consommation actuelle de l'humanité.

On s'intéresse dans ce problème à la récupération et à l'utilisation de l'énergie solaire dans la production d'eau chaude sanitaire pour une famille de 4 personnes habitant à Paris.

Les trois parties du problème A, B et C, **totalemment** indépendantes, portent sur l'étude de quelques organes constitutifs d'un chauffe-eau.

Le schéma de principe d'un chauffe-eau solaire est donné en **figure 1**.

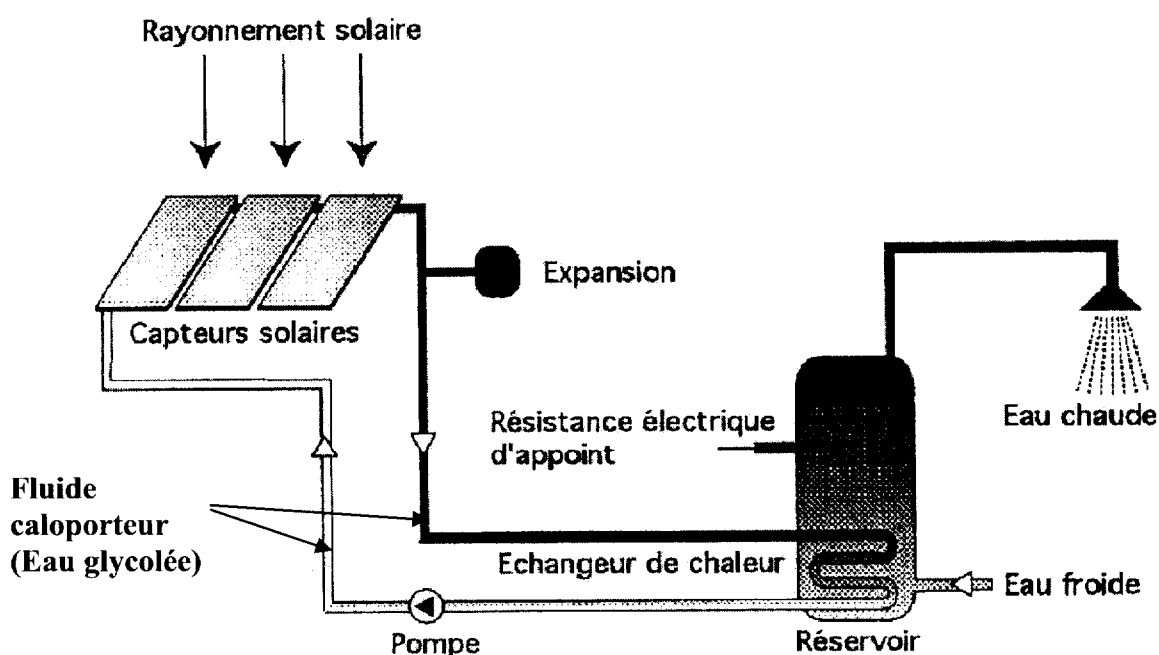


Figure 1 - Schéma de principe d'un chauffe-eau solaire

A. Le capteur

1. Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire reçu à la surface de la Terre est un rayonnement électromagnétique. Le spectre du rayonnement solaire reçu à la surface de la Terre est essentiellement constitué de rayonnement visible, de rayonnement infrarouge et pour une faible part de rayonnement ultraviolet.

1.1. Donner l'intervalle de longueur d'onde (dans le vide) correspondant au rayonnement visible.

À quelle borne correspond la limite du rayonnement infrarouge ? Celle du rayonnement ultraviolet ?

1.2. Donner un autre exemple de rayonnement électromagnétique.

Soit φ le flux énergétique (exprimé en watt) reçu par un capteur plan de surface S . L'éclairement énergétique E correspond au flux énergétique reçu par unité de surface de ce capteur plan et se mesure en $W.m^{-2}$.

La constante solaire est l'éclairement énergétique d'une surface orientée perpendiculairement aux rayons solaires, située à la limite de l'atmosphère. Elle est notée E_0 et est égale à $1,4 kW.m^{-2}$.

1.3. À la surface de la Terre, la valeur de l'éclairement énergétique est inférieure à la valeur de la constante solaire. Expliquez ce phénomène.

On considère un capteur orienté perpendiculairement aux rayons solaires. La hauteur du Soleil est l'angle θ entre la direction du Soleil et le plan horizontal. Le capteur a une inclinaison β par rapport à la surface de la Terre (voir la figure 2).

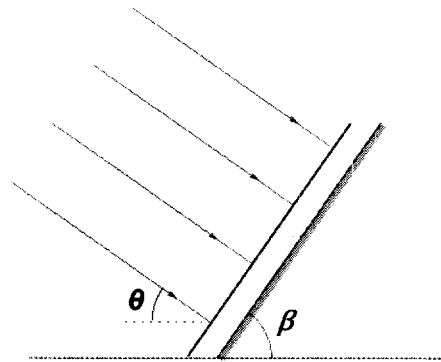


Figure 2- Capteur orienté perpendiculairement aux rayons solaires

La courbe donnant l'évolution de l'éclairement énergétique à la surface de la Terre en fonction de la hauteur du Soleil est donnée en figure 3.

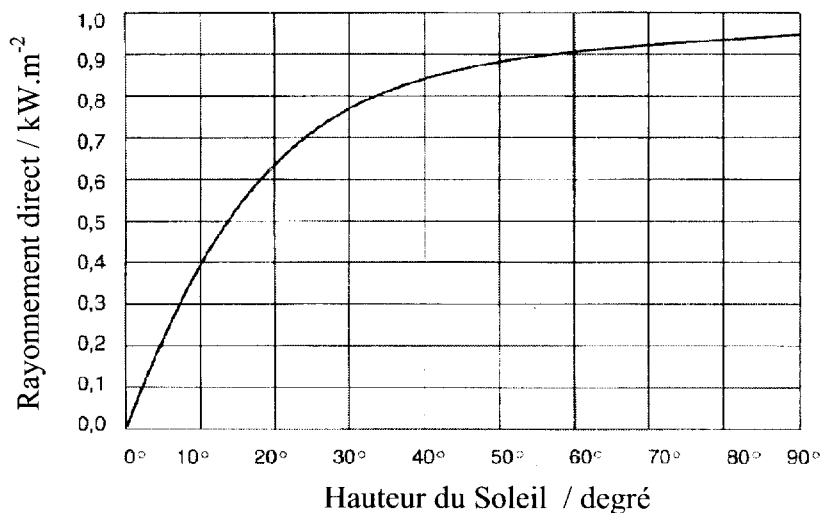


Figure 3- Éclairement énergétique à la surface de la Terre et hauteur du Soleil

1.4. Comment évolue l'éclairement énergétique à la surface de la Terre avec la hauteur du Soleil ? Pourquoi observe-t-on une telle évolution ?

2. Hauteur du Soleil et Orientation du capteur

La hauteur θ du Soleil (exprimée en degrés par rapport à l'horizon) varie au cours de la journée, du fait de la rotation de la Terre autour de l'axe des pôles ; sa hauteur maximale dépend de la latitude λ du lieu considéré (définie par rapport à l'équateur) et de la saison (position de la Terre sur l'écliptique). On note α l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport à la normale au plan de l'écliptique (voir la figure 4).

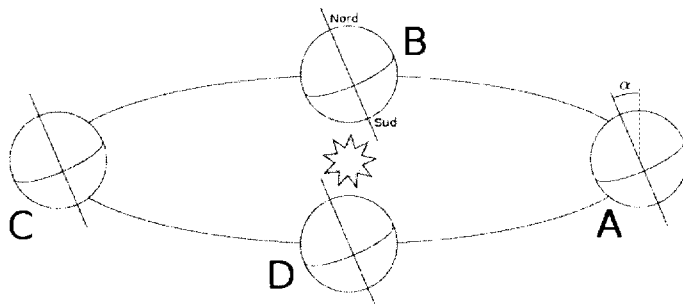


Figure 4 - Positions particulières de la Terre sur l'écliptique

2.1. Les positions particulières de la Terre sur l'écliptique sont données en figure 4. Associer à ces quatre positions les noms suivants (pour l'hémisphère nord) : *solstice d'hiver*, *solstice d'été*, *équinoxes*.

2.2. Pour les positions A et C données en figure 5, déterminer les hauteurs maximales correspondantes θ_A et θ_C du Soleil en fonction de α et λ .

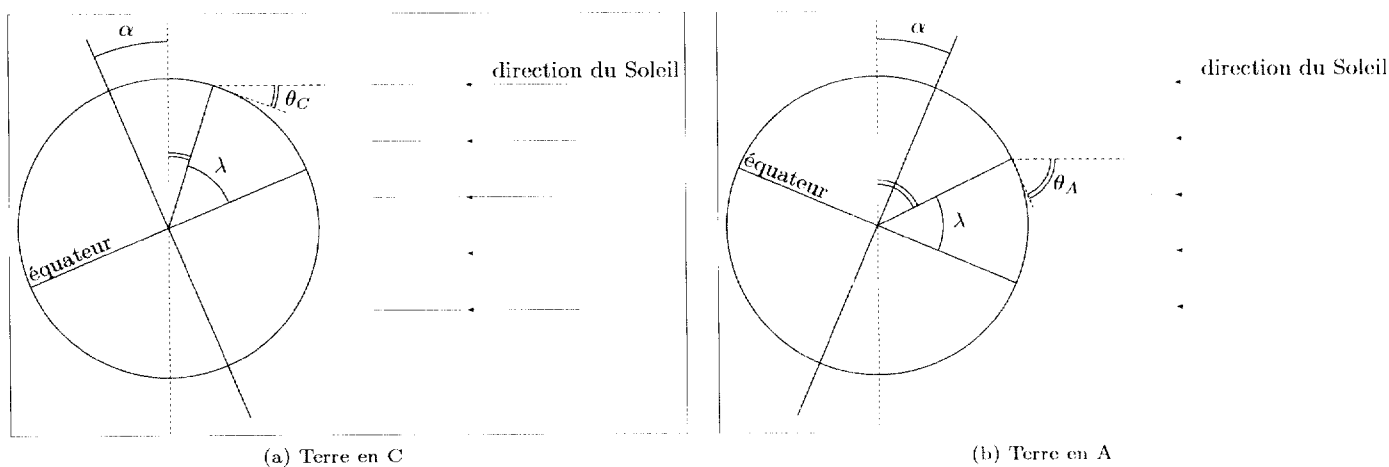


Figure 5- Hauteur maximale du Soleil

2.3. Pour que l'éclairement reçu soit optimal quelque soit la saison, il faut incliner le capteur plan tel que sa normale soit dirigée vers la hauteur moyenne θ_{moy} , moyenne de θ_A et θ_C .

Exprimer l'angle d'inclinaison du capteur β en fonction de θ_{moy} (on s'aidera de la figure 2), puis en fonction de λ .

2.4. Calculer β .

Données :

Inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport à la normale au plan de l'écliptique (obliquité) :

$$\alpha = 23^\circ$$

Latitude de Paris : $\lambda = 49^\circ$.

3. Dimensions du capteur

Afin d'estimer la surface S du capteur nécessaire à l'installation, on compare les besoins moyens de la famille à la productivité moyenne du capteur considéré (dans le lieu considéré, ici Paris).

- Les besoins annuels pour chauffer l'eau de la famille sont estimés à $Q = 3,5 \times 10^3 \text{ kWh.an}^{-1}$.
- À Paris, l'énergie solaire quotidienne reçue par unité de surface, par un capteur correctement orienté est $w = 3,4 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ (moyenne annuelle).
- Le rendement d'extraction ρ du capteur, défini comme le rapport de l'énergie thermique transmise au fluide caloporteur sur l'énergie solaire reçue (pendant une même durée), respecte la relation suivante :

$$\rho = B - \frac{K(T_{\text{capt}} - T_{\text{ext}})}{E}$$

où B et K sont des constantes positives dépendant du capteur ; E est l'éclairement sur le capteur en W.m^{-2} ; T_{capt} est la température moyenne du fluide dans le capteur et T_{ext} la température extérieure (le lieu considéré étant Paris).

3.1. Comment évolue le rendement avec l'écart $T_{\text{capt}} - T_{\text{ext}}$? Expliquer cette variation.

3.2. Donner l'unité SI du coefficient K .

3.3. Pour le modèle de capteur considéré : $B = 0,79$ et $K = 4,89$ (SI). En considérant $E = 800 \text{ W.m}^{-2}$, $T_{\text{capt}} = 60 \text{ °C}$, $T_{\text{ext}} = 20 \text{ °C}$, calculer la valeur du rendement ρ_0 (on considérera par la suite que le rendement reste constamment égal à ρ_0).

3.4. En déduire l'énergie thermique transmise au fluide par m^2 de capteur pendant 1 journée (notée q_j), puis pendant un an (notée q_a).

3.5. En déduire la surface théorique S nécessaire à l'installation.

En réalité, l'utilisation permanente d'un chauffe-eau solaire nécessite l'addition d'un élément de chauffage secondaire (ici une résistance électrique) pour pallier les irrégularités de l'apport solaire (couverture nuageuse) ainsi que sa grande variabilité saisonnière.

B. Le circuit primaire

Le circuit primaire assure le transfert thermique entre le capteur solaire (à l'extérieur) et le réservoir d'eau chaude sanitaire (à l'intérieur).

Le circuit primaire, étanche et calorifugé, contient une masse $m_p = 10 \text{ kg}$ de liquide caloporteur constitué d'eau glycolée (mélange d'eau et d'éthylène glycol). La pompe maintient la circulation du fluide.

La courbe représentant la variation de la température de solidification du mélange eau - éthylène glycol en fonction de la composition massique est donnée en **figure 6**.

Données :

- Masse volumique de l'eau liquide pure (sous 1 bar) :
 - $\rho (0 \text{ °C}) = 1,00 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;
 - $\rho (20 \text{ °C}) = 1,00 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;
 - $\rho (90 \text{ °C}) = 0,97 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

• L'éthylène glycol (ou encore éthane-1,2-diol) est, à 20 °C, un liquide de masse volumique $\rho = 1,11 \text{ g.cm}^{-3}$. La viscosité du mélange eau-éthylène glycol est une fonction croissante du pourcentage massique ω en éthylène glycol.

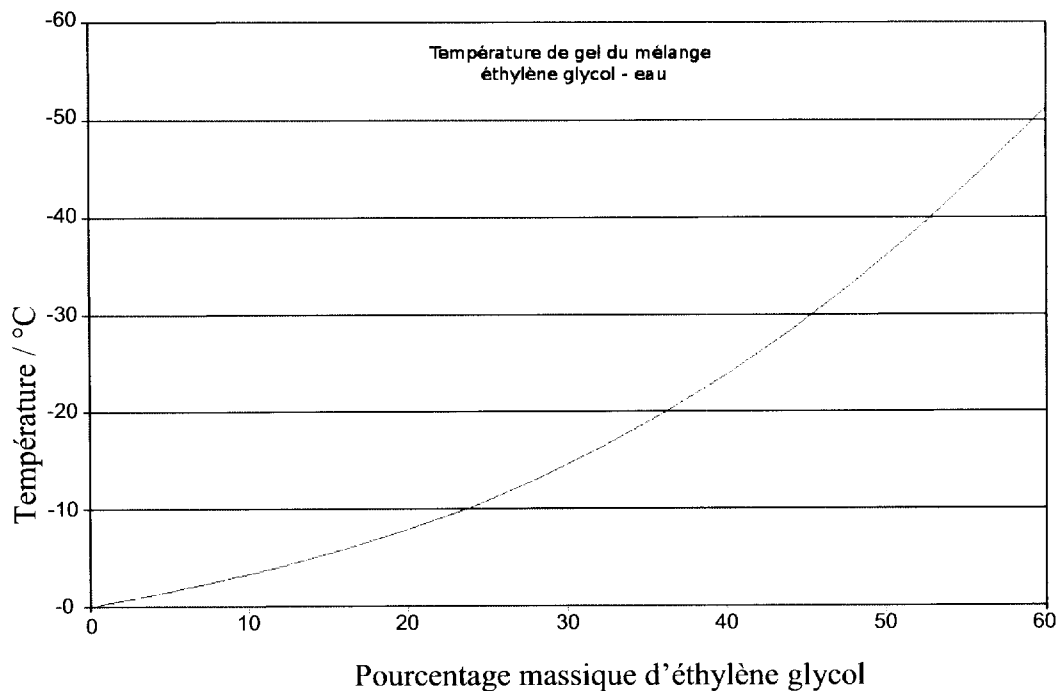


Figure 6-Température de solidification d'un mélange eau-éthylène glycol

- 4.1.** Pour quelle raison n'utilise-t-on pas de l'eau pure dans le circuit primaire ?
- 4.2.** Sachant que la température la plus froide enregistrée à Paris au cours du siècle dernier a été de -15 °C , proposer un pourcentage massique ω d'éthylène glycol satisfaisant pour le fluide caloporteur. Pourquoi, d'un point de vue mécanique, a-t-on intérêt à minimiser la proportion d'éthylène glycol dans le mélange ?
- 4.3.** Indiquer un protocole succinct permettant la préparation à 20°C de la masse $m_p = 10 \text{ kg}$ de fluide caloporteur de pourcentage massique ω d'éthylène glycol.

Dans toute la suite du problème, on considérera que le fluide caloporteur est identique à de l'eau pure.

- 4.4.** En envisageant des variations de température du fluide caloporteur dans l'intervalle $[0 \text{ °C}, 90 \text{ °C}]$, justifier la présence d'un vase d'expansion dans le circuit primaire.
Déterminer son volume minimal.

C. Le stockage de l'eau

Le réservoir de stockage est constitué d'une cuve calorifugée contenant un volume V d'eau. Elle est chauffée par le circuit primaire via l'échangeur. Pour prévenir le développement de bactéries et notamment celle responsable de la légionellose qui prolifère dans les eaux chaudes stagnantes, il est intéressant de porter au moins une fois par jour, l'eau stockée à la température de commande notée T_C en utilisant si nécessaire une résistance électrique.

On étudie le système {eau contenue dans le réservoir}, de température T . Lorsque T atteint la valeur T_1 , le chauffage d'appoint se déclenche. On note C la capacité thermique du système. On négligera les capacités thermiques de la cuve, du circuit échangeur et de la résistance. La température (constante et uniforme) de la pièce dans laquelle se trouve la cuve est notée T_0 .

On note P_{el} la puissance électrique reçue par la résistance, intégralement restituée par effet Joule lors du transfert thermique à l'eau dans le réservoir.

Pour une variation élémentaire de température dT , on admet que l'on peut écrire la variation d'énergie interne dU du système sous la forme :

$$dU = CdT$$

On rappelle l'expression du premier principe pour une transformation élémentaire d'un système fermé sans travail mis en jeu, en l'absence de variation d'énergie macroscopique :

$$dU = \delta Q_{tot} \quad (1)$$

où δQ_{tot} représente le transfert thermique algébriquement reçu par le système.

On admet que les pertes énergétiques thermiques cédées par le système à la pièce pendant la durée dt se mettent sous la forme :

$$\delta Q_{pertes} = -\delta Q_{reçu} = a C (T - T_0) dt \quad (\text{Loi de Newton})$$

5.1. Quelle est l'unité SI de a ?

5.2. Expliciter l'expression de δQ_{tot} en fonction de a , C , T , T_0 , P_{el} et dt (l'apport solaire étant nul par arrêt de la pompe).

Afin d'évaluer les pertes thermiques du réservoir, on maintient la température du réservoir à la température T_c grâce à l'appoint électrique (la pompe est à l'arrêt). On mesure la puissance électrique consommée $P_{el} = P_{min}$.

5.3. À partir de l'équation (1), en déduire l'expression suivante de a :

$$a = \frac{P_{min}}{C(T_c - T_0)}$$

5.4. On mesure $P_{min} = 70$ W. Calculer la valeur numérique de a .

On envisage la situation où l'apport solaire n'a pas été suffisant en journée. La température de l'eau du réservoir vaut T_1 quand le chauffage d'appoint se déclenche. La pompe est à l'arrêt. La résistance électrique reçoit la puissance électrique $P_{el} = P_M$.

5.5. À partir de l'équation (1), traduire le bilan énergétique du système pendant la durée élémentaire dt .

5.6. En déduire l'équation différentielle régissant l'évolution de $T(t)$. On la mettra sous la forme:

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = f \quad (2)$$

Préciser l'expression de τ et celle de f en fonction de a , T_0 , P_M et C .

5.7. Montrer que la fonction $T(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + f \tau$ est solution de l'équation (2).

5.8. Déterminer la solution littérale $T(t)$ correspondant à la condition initiale du problème $T(0) = T_1$ en fonction de T_1 , f et τ .

Tracer l'allure de $T(t)$.

5.9. Exprimer la durée Δt au bout de laquelle l'eau aura atteint la température de commande T_C en fonction de T_C , T_1 , f et τ . Calculer Δt .

5.10. En déduire l'énergie électrique W_{el} consommée pour atteindre la température T_C , en fonction de P_M et Δt . Calculer W_{el} .

Données :

$$V = 200 \text{ L}$$

$$C = m_{eau} c_{eau} \text{ avec } c_{eau} = 4,18 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$T_C = 338 \text{ K (65 } ^\circ\text{C)}$$

$$T_0 = 292 \text{ K (19 } ^\circ\text{C)}$$

$$T_1 = 313 \text{ K (40 } ^\circ\text{C)}$$

$$P_M = 2,5 \times 10^3 \text{ W}$$

$$f = 3,5 \times 10^{-3} \text{ (SI)}$$

$$\tau = 5,5 \times 10^5 \text{ (SI)}$$

PHYSIQUE APPLIQUEE

LE RAYONNEMENT SOLAIRE : UNE SOURCE D'ÉNERGIE PROPRE ET « ILLIMITÉE »

De nos jours, le constat est sévère. Si notre société continue à utiliser les énergies fossiles et non renouvelables que sont le pétrole, le gaz naturel et la houille au même rythme, il faut s'attendre à deux conséquences à plus ou moins brève échéance :

- Les bouleversements climatiques engendrés par les rejets toujours plus nombreux de dioxyde de carbone issu des combustions.
- La disparition des énergies fossiles.

Il existe cependant des alternatives, en particulier, dans l'exploitation des énergies renouvelables. L'utilisation du rayonnement solaire grâce aux panneaux photovoltaïques est l'une de ces alternatives.

1. Potentiel énergétique

La Terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace.

On estime que la puissance du rayonnement que reçoit une surface de 1m^2 située à une distance de 150 millions de kilomètres, exposée perpendiculairement aux rayons du Soleil si l'atmosphère terrestre n'existait pas, est de 1367 W . Cette puissance surfacique représente la constante solaire égale à $1367\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Pour les calculs d'énergie, on considèrera que l'on dispose en France, d'un potentiel de 1000 heures équivalentes de plein ensoleillement par an avec une puissance surfacique de $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

- 1.1. Sachant que l'énergie électrique consommée par un ménage français est en moyenne de 3500 kWh/an (hors chauffage), calculer la surface de panneaux photovoltaïques de rendement 10% à installer afin de subvenir aux besoins de ce ménage.

2. Etude d'un panneau photovoltaïque d'après la caractéristique constructeur

En associant plusieurs cellules photovoltaïques élémentaires, on réalise un panneau photovoltaïque noté (PV) utilisé pour la production d'électricité, panneau que l'on peut modéliser par un dipôle actif représenté en **figure 1**.

Lorsque ce dipôle alimente un récepteur (une charge), il débite un courant d'intensité i .

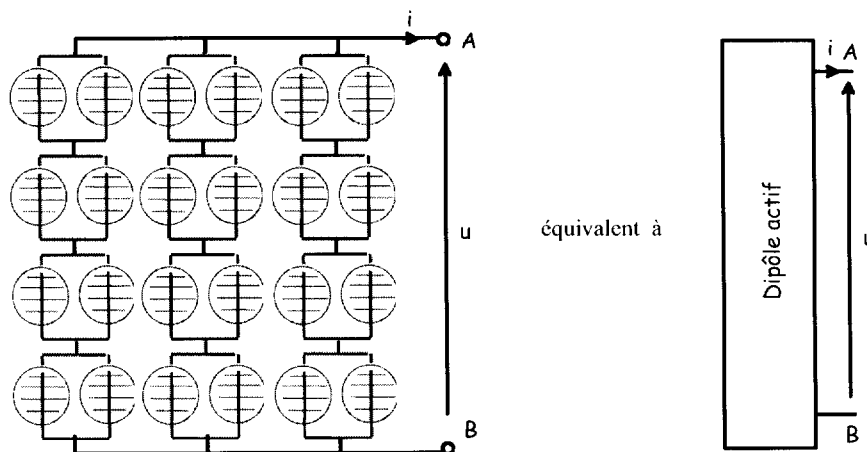
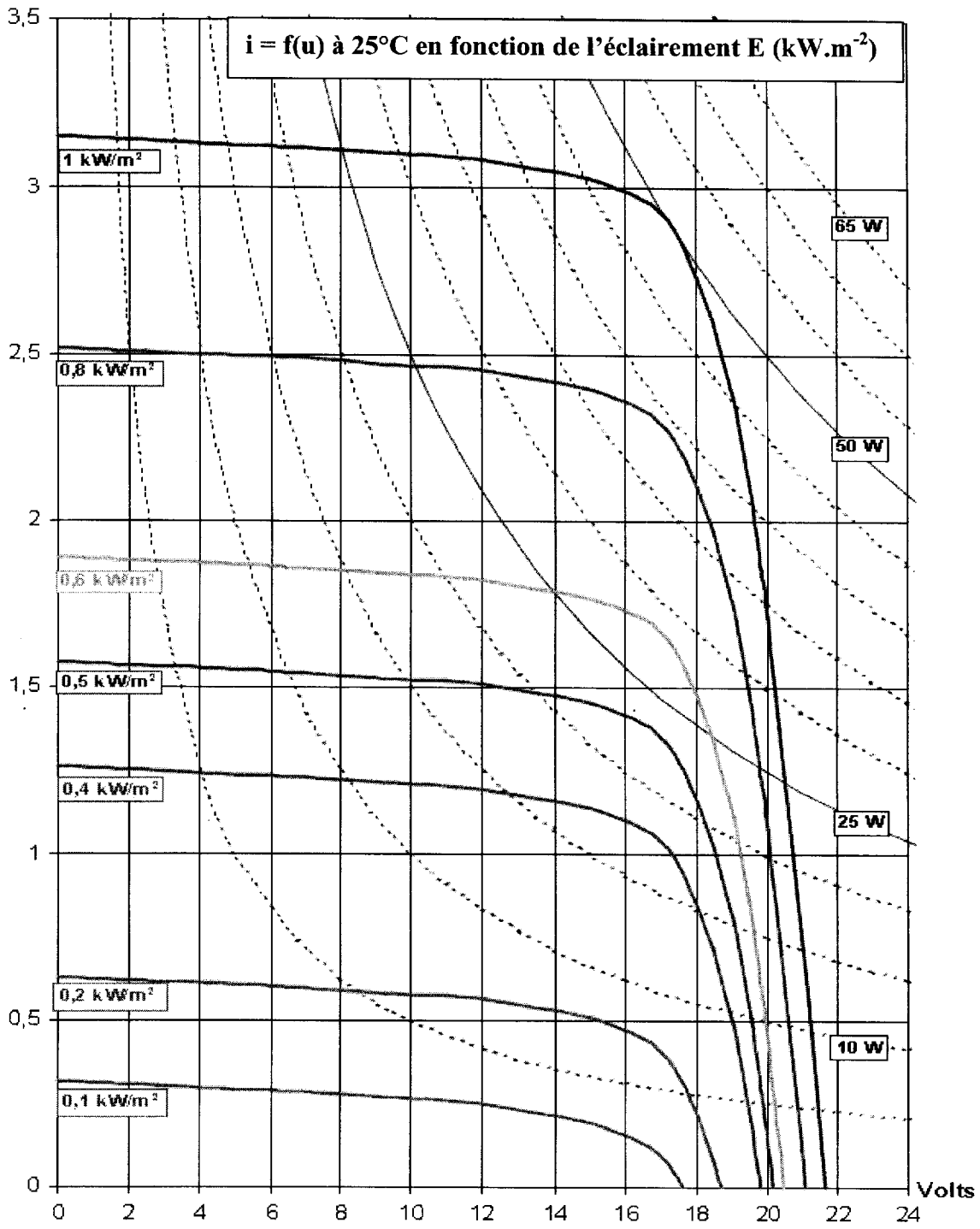


Figure 1

Le constructeur de panneaux photovoltaïques donne en **figure 2** la caractéristique courant-tension $i = f(u)$ d'un panneau, de référence PWX500, en fonction de l'éclairement pour une température de 25°C .

i (Ampères)



(Sourcephotowatt)

Figure 2

Etude à éclairage constant de 1000 W.m^{-2}

- 2.1. En utilisant la caractéristique donnée en **figure 2**, donner la valeur de la tension à vide (V_0) ainsi que celle du courant de court-circuit (I_{cc}).
- 2.2. Le dipôle étudié est dit actif. Justifier ce terme.
- 2.3. Peut-on le qualifier de dipôle linéaire ? Justifier la réponse.
- 2.4. Représenter sur papier millimétré, en prenant une dizaine de points, la courbe donnant l'évolution de la puissance transférée par le panneau en fonction de la tension délivrée.
- 2.5. Indiquer les coordonnées (U_{opt} , I_{opt}) du point de fonctionnement à puissance maximale.
- 2.6. A quelle partie du graphe donnée en **figure 2** correspond le fonctionnement à U_{opt} ?

Etude à éclairage variable

- 2.7. Tracer la courbe donnant l'évolution de U_{opt} et I_{opt} (tension et courant à puissance maximale) en fonction de l'éclairage.
- 2.8. Quel est l'effet d'une variation d'éclairage sur le panneau solaire ?
- 2.9. Conclure sur le type de charge à placer en sortie d'un panneau solaire afin de travailler à puissance maximale.

3. Proposition et validation d'un modèle pour le panneau

On propose comme modèle simple pour ce dipôle actif, le schéma donné en **figure 3**.

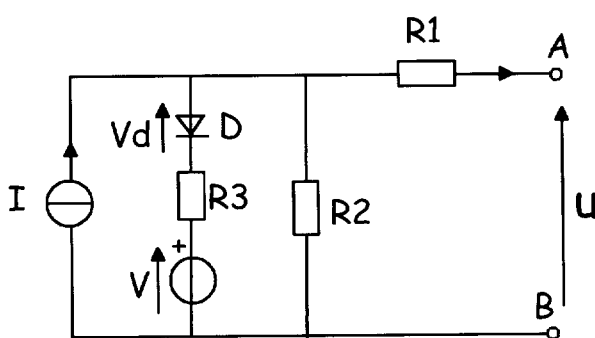


Figure 3

I : courant proportionnel à l'éclairage.
 V : tension générée par le panneau à vide et à éclairage nul.
 D : modélise la jonction PN, au niveau de semi-conducteur,
 $R3$ est la résistance dynamique de la jonction PN.
 $R1$ (Résistance série) : modélise les résistances de contacts et de connexions.
 $R2$ (Résistance parallèle) : modélise les divers courants de fuite

Pour un éclairage de 1000 W.m^{-2} , on utilise les valeurs suivantes :

$$I = 3,1 \text{ A} \quad V = 17,2 \text{ V} \quad V_d = 0,7 \text{ V} \quad R1 = 1 \text{ m}\Omega \quad R2 = 150 \Omega \quad R3 = 1,15 \Omega$$

Dans un premier temps, on néglige les résistances R1 et R2. Le schéma alors utilisé est donné en figure 4 :

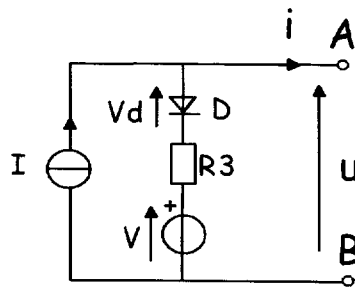


Figure 4

- 3.1. On court-circuite les points A et B. Quelles sont alors les valeurs de l'intensité i et de la tension u ?
- 3.2. Le panneau est à vide. Exprimer puis calculer les valeurs de l'intensité i et de la tension u .
- 3.3. Retrouve-t-on les valeurs indiquées par la caractéristique fournie par le constructeur ?

La simulation logicielle du comportement du panneau a donné la caractéristique portée en figure 5 :

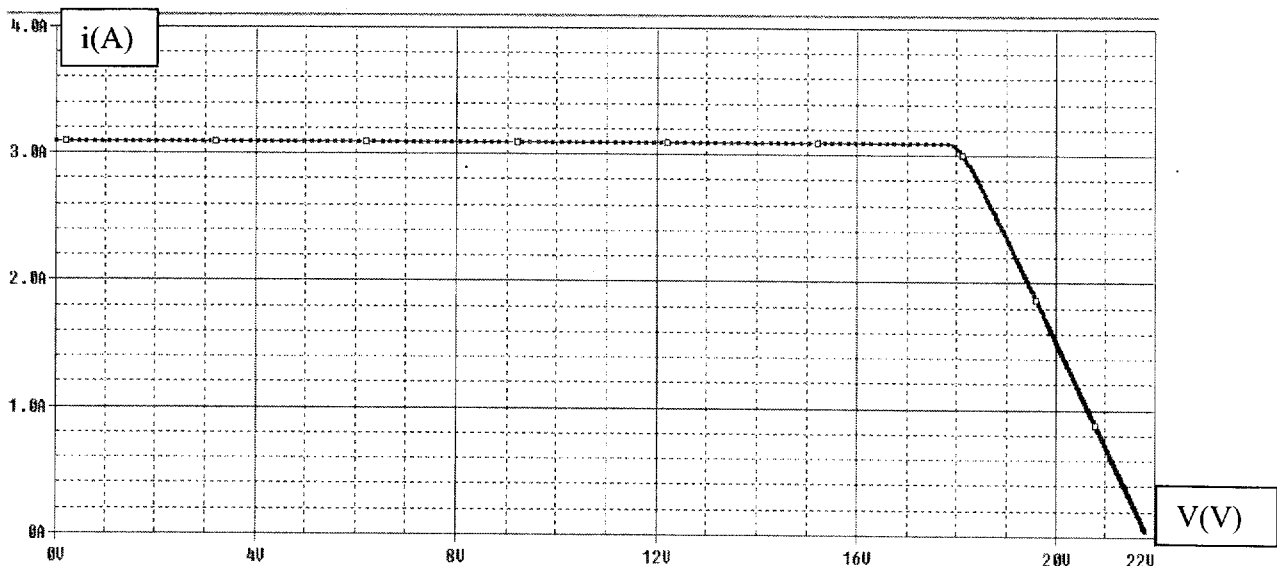


Figure 5

- 3.4. Retrouve-t-on pour I_{cc} et V_0 les valeurs trouvées à la question 2.1. ?
- 3.5. Pour quel intervalle de tension, le panneau solaire se comporte-t-il comme un générateur de courant idéal ? Schématiser alors le modèle électrique équivalent au dipôle AB.

Influence de la résistance R2

En ajoutant la résistance R2 de 150 Ω , définie en **figure 3**, on obtient la caractéristique modifiée portée en **figure 6**.

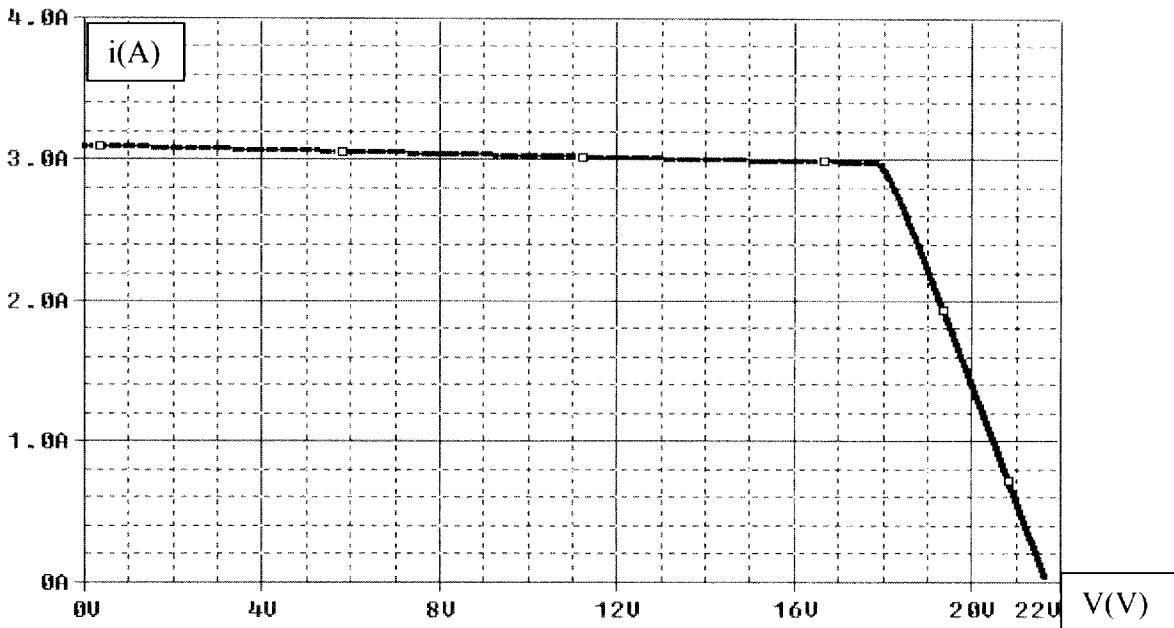


Figure 6

3.6. Conclure qualitativement, par une phrase, sur l'influence de la résistance parallèle R2.

4. Utilisation en chargeur de batterie

Afin d'optimiser le transfert d'énergie entre le panneau solaire et la charge, on intercale un dispositif permettant de placer le système photovoltaïque précédemment étudié (noté P.V), à son point de fonctionnement optimal (noté MPP pour Maximum Power Point). Le schéma du montage est donnée en **figure 7**.

Dans le cas de la charge d'une batterie, on peut, par exemple, utiliser un convertisseur DC/DC de type hacheur série.

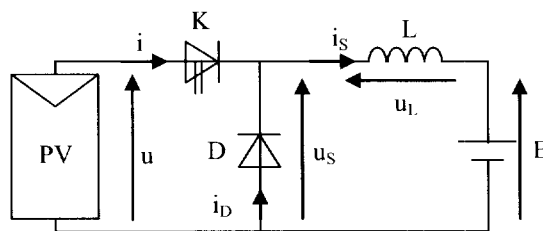


Figure 7

L'interrupteur K est fermé pendant la fraction $\alpha.T$ de la période de découpage T.

On suppose que:

- la tension u fournie par le panneau est constante ;
- le courant i_S ne s'annule jamais ;
- les interrupteurs K et D sont parfaits.

4.1. Donner la signification du symbole utilisé pour l'interrupteur K. Quel composant électronique peut-on utiliser pour réaliser cet interrupteur ?

4.2. Ecrire la relation qui lie u_S , i_S et E en valeurs instantanées puis en valeurs moyennes.

- 4.3. Le courant i_S étant périodique montrer que la valeur moyenne de u_L notée $\langle u_L \rangle = 0$. En déduire la relation entre $\langle u_S \rangle$ et E .
- 4.4. Pour $0 < t < \alpha.T$, K étant fermé, donner la relation entre u_S et u .
- 4.5. Pour $\alpha.T < t < T$, K étant ouvert, préciser l'état de D et donner la valeur de u_S .
- 4.6. Tracer le chronogramme de u_S sur deux périodes et exprimer la valeur moyenne de u_S , notée $\langle u_S \rangle$, en fonction de u . Vous préciserez sur ce chronogramme les phases où K est commandé et où D est passante.
- 4.7. En déduire la relation $u = E/\alpha$.
- 4.8. Application numérique : on souhaite recharger une batterie 12 volts à l'aide du panneau solaire. Pour un MPP défini à $U_{opt} = 17$ V, calculer la valeur du rapport cyclique à régler.

5. Orientation du panneau

On propose de motoriser le panneau photovoltaïque de façon à rechercher l'éclairement maximum. Pour cela, on positionne deux photodiodes D_1 et D_2 de chaque côté du panneau.

L'étude est constituée de trois parties pouvant être traitées indépendamment :

- détection de l'éclairement ;
- élaboration de la tension de commande ;
- commande du moteur.

1^{ère} partie : détection de l'éclairement

Le circuit de la figure 8 collecte les courants i_1 et i_2 des deux photodiodes et fournit la tension u_3 qui sera mise en forme afin de commander le moteur de positionnement du panneau.

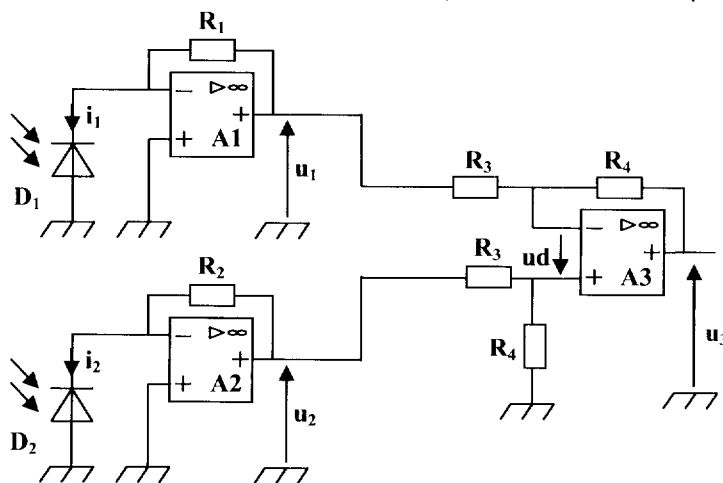


Figure 8

Les amplificateurs supposés parfaits, sont alimentés entre $\pm V_{CC} = \pm 15$ V.

$V_{sat} = V_{CC}$.

On donne $R_1 = R_2 = 100$ k Ω , $R_3 = 10$ k Ω et $R_4 = 100$ k Ω .

5.1. Déterminer, en la justifiant, l'expression de la tension u_1 en fonction de R_1 et i_1 .

5.2. Donner l'expression de la tension u_2 en fonction de R_2 et i_2 .

5.3. Montrer que : $u_3 = \frac{R_4}{R_3} (u_2 - u_1)$

5.4. Le constructeur des photodiodes indique que le courant varie de 5 μA (obscurité) à 50 μA (éclairage optimum). On suppose le panneau orienté de telle façon que $i_2 = 50 \mu\text{A}$ et $i_1 = 40 \mu\text{A}$. Calculer u_3 .

2^{ème} partie : élaboration de la tension de commande

La tension u_3 obtenue par détection de l'éclairement est comparée à deux seuils V_{ref1} et V_{ref2} afin d'obtenir les tensions u_6 et u_7 permettant de commander le déplacement du panneau solaire. Le montage proposé est représenté sur la **figure 9**.

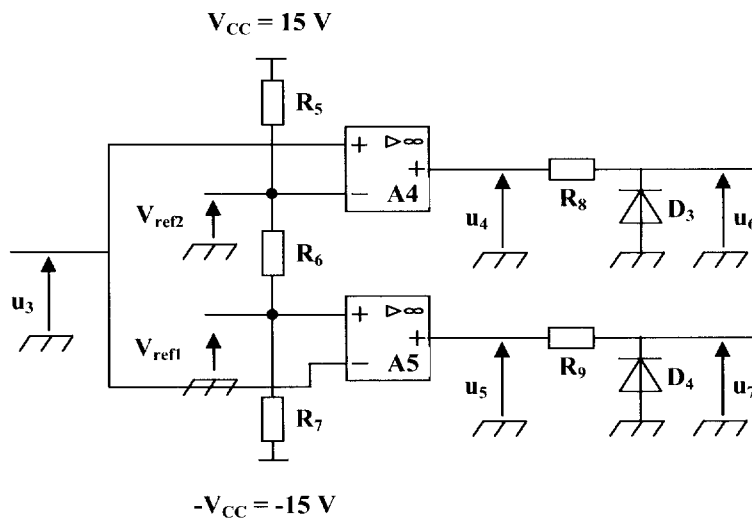


Figure 9

Les amplificateurs supposés parfaits, sont alimentés entre $\pm V_{CC} = \pm 15 \text{ V}$.

$V_{sat} = V_{CC}$

On donne $R_5 = R_7 = 68 \text{ k}\Omega$, $R_6 = 22 \text{ k}\Omega$ et $R_8 = R_9 = 10 \text{ k}\Omega$.

Les diodes D_3 et D_4 sont supposées idéales.

5.5. Calculer les valeurs de V_{ref1} et V_{ref2} .

5.6. Donner, en le justifiant, le mode de fonctionnement des amplificateurs A4 et A5.

5.7. Recopier le tableau ci-dessous puis le compléter, numériquement, en fonction des valeurs prises par la tension u_3 .

	$u_3 > V_{ref2}$	$V_{ref2} > u_3 > V_{ref1}$	$u_3 < V_{ref1}$
$u_4 \text{ (V)}$			
$u_6 \text{ (V)}$			
$u_5 \text{ (V)}$			
$u_7 \text{ (V)}$			

3^{ème} partie : commande du moteur

On commande le fonctionnement du moteur à l'aide du pont à quatre interrupteurs. Le schéma du montage est donné en figure 10.

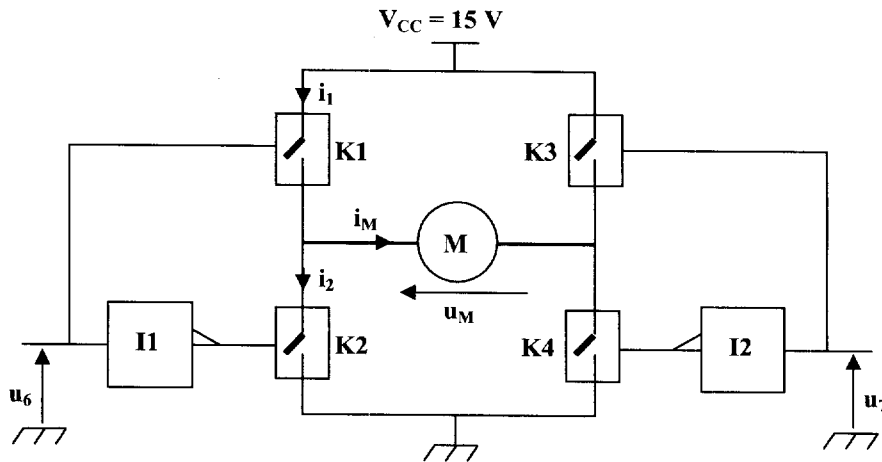


Figure 10

Les interrupteurs sont fermés lorsque leur tension de commande vaut $+15\text{ V}$ et ils sont ouverts lorsque leur tension de commande vaut 0 V .

En fonctionnement normal, le moteur consomme un courant de 1 A .

5.8. Quelle est la fonction assurée par les portes logiques I1 et I2.

5.9. On suppose que $u_6 = +15\text{ V}$ et $u_7 = 0\text{ V}$. Donner les valeurs de u_M , i_M , i_1 et i_2 .

5.10. Les conditions d'éclairage se modifiant, u_6 passe à 0 V (u_7 restant à 0 V). Préciser, juste après la commutation de u_6 , la manière dont vont évoluer i_M , i_1 et i_2 . En déduire la conséquence sur le choix technologique de l'interrupteur K2.