Concours Centrale-Supélec, France

Session 2020, filière TSI

Physique-chimie 2

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : machine frigorifique à absorption
- Partie II : machine frigorifique à compression de vapeur
- Partie III : réfrigération magnétique
- Partie IV : utilisation d'un anti-oxydant
- Partie V : l'acide benzoïque, conservateur agroalimentaire

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/tsi/2020/physique-chimie2

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Physique-chimie 2

TSI

2020

4 heures

Calculatrice autorisée

Différentes méthodes de conservation des aliments

Ce sujet se propose d'étudier des moyens de conservation des aliments par des méthodes physiques (réfrigération) et chimiques (utilisation d'antioxydants et de conservateurs).

Certaines données numériques sont regroupées en fin d'énoncé.

I Machine frigorifique à absorption

De l'avis de l'historien Hugo Obermaier (1877–1946), dès le paléolithique inférieur (100 000 ans avant Jésus-Christ), les hommes ont commencé à utiliser le froid existant dans les grottes pour conserver le gibier. Sans comprendre ces phénomènes, ces hommes utilisaient sans doute l'abaissement de température produit en partie par l'évaporation de l'eau, en partie par la détente de l'air dans les crevasses communiquant avec l'extérieur.

Q 1. À partir de considérations simples, expliquer ces deux hypothèses. On pourra raisonner sur l'humidité de l'air et préciser le modèle de détente.

Au début du XIX^{e} siècle, des procédés d'obtention de froid artificiel ont vu le jour. La première machine à atteindre une importance industrielle généralisée fut celle du français Ferdinand Carré qui, en 1859, déposa un brevet pour un réfrigérateur à absorption utilisant l'ammoniac comme fluide frigorigène. Son principe est schématisé figure 1.

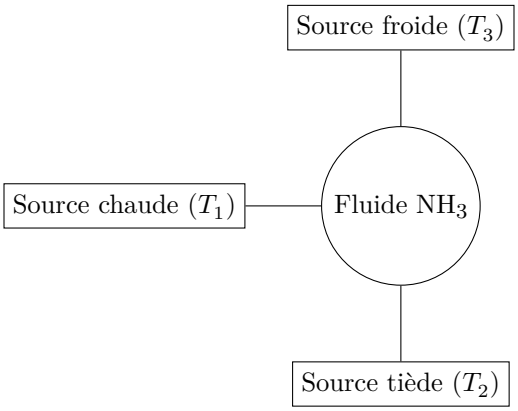


Figure 1

Une réfrigérateur à absorption est un récepteur thermique fonctionnant par contact avec trois « thermostats », sans recevoir de travail mécanique. La source chaude à la température T_1 est constituée par le système de chauffage de la machine (un brûleur par exemple). La source tiède à la température T_2 est constituée par la salle dans laquelle se trouve la machine. La source froide à la température T_3 est constituée par l'enceinte à refroidir. On a $T_1 > T_2 > T_3$.

On désigne par Q_1, Q_2 et Q_3 les transferts thermiques reçus par le fluide au cours d'un cycle de la machine, respectivement lors des contacts avec les sources chaude, tiède et froide.

Q 2. Déterminer les signes des transferts thermiques Q_1, Q_2 et Q_3.

Q 3. Comparer les valeurs absolues $|Q_1|$ et $|Q_2|$. Commenter.

Q 4. Définir le coefficient de performance (noté COP) de cette machine et donner son expression littérale.

Q 5. En utilisant les deux principes de la thermodynamique sur un cycle, montrer que $\text{COP} \leqslant \text{COP}_{\text{max}}$. On exprimera COP_{max} en fonction de T_1, T_2 et T_3.

Q 6. Étudier la limite de COP_{max} lorsque la température T_1 du système de chauffage de la machine devient très grande. Interpréter l'expression obtenue.

Q 7. Quel avantage de ce type de machine peut-on prévoir par rapport à une machine à compression de fluide ?

À partir de 1885, le système à compression de vapeurs liquéfiables commença à prendre le net avantage qui est devenu éclatant au cours du XX^{e} siècle.

BY-NC-SA

II Machine frigorifique à compression de vapeur

On considère une machine frigorifique constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, dans lesquels circule un fluide frigorigène R134a.

Q 8. Sur un schéma de principe, identifier les différents transferts énergétiques qui interviennent au sein de la machine entre les différents éléments schématisés figure 2 et donner leur signe.

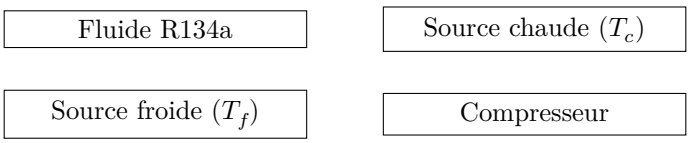


Figure 2

Q 9. Quel est le rôle du condenseur et au contact de quel élément de la figure 2 doit-il être mis ?

Q 10. Quel est le rôle de l'évaporateur et au contact de quel élément doit-il être mis ?

Q 11. Définir le coefficient de performance (COP) de cette machine puis exprimer le coefficient de performance de la machine de Carnot correspondante.

Pour toute la suite, on néglige toute variation d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique. De plus, on suppose un régime d'écoulement permanent au débit massique $D_m = 0{,}2\,\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour simplifier, on considère la compression adiabatique et réversible. Le détendeur D, calorifugé et sans parties mobiles, permet une chute de pression. L'évaporateur EV et le condenseur CD sont des échangeurs thermiques isobares. Les notations des états du fluide sont précisées sur la figure 3.

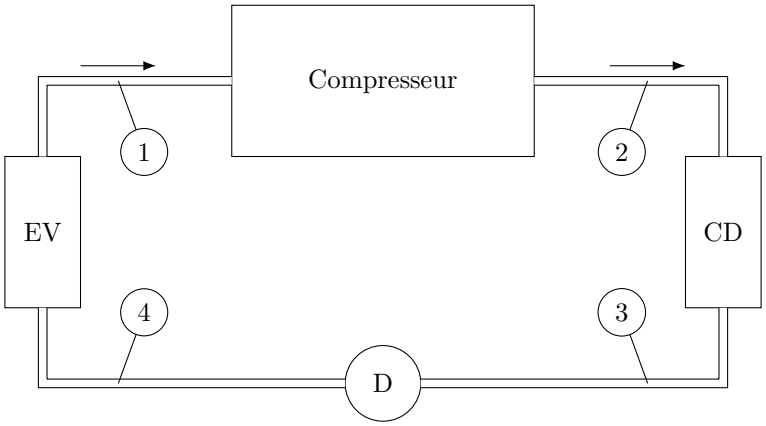


Figure 3

Q 12. Établir le premier principe pour un kilogramme de fluide frigorifique en écoulement stationnaire unidimensionnel dans un système à une entrée et une sortie. On notera h l'enthalpie massique, w_i le travail indiqué massique recu de la part des parties mobiles de la machine et q le transfert thermique massique reçu.

Q 13. Montrer que le fluide subit une détente isenthalpique dans D.

La figure A du document réponse (à rendre avec la copie) représente l'allure du cycle décrit par le fluide dans le diagramme dit « des frigoristes » enthalpie massique h (en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) en abscisse, pression P (en bar) en ordonnée, avec échelle logarithmique. Aucune connaissance préalable de ce diagramme n'est requise.

Seul le point 1, à l'entrée du compresseur, est mentionné sur ce diagramme.

Q 14. En repérant la courbe de saturation et les abaques de température, noter sur le diagramme les domaines où le fluide est à l'état liquide, vapeur sèche et vapeur-humide (ou mélange liquide-vapeur)

Q 15. Dans quel sens est parcouru le cycle ? Lorsqu'un cycle est parcouru dans le sens trigonométrique sur un diagramme de Clapeyron, la quantité de chaleur reçue par cycle est négative et donc fournie à l'extérieur. En est-il de même sur ce cycle dans le diagramme des frigoristes ? sur tout cycle ?

Q 16. Quelle est la forme des isothermes à l'intérieur de la courbe de saturation ? Justifier.

Q 17. Quelle est la forme des isothermes dans le domaine de la vapeur sèche ? Justifier lorsque l'on peut assimiler la vapeur sèche à un gaz parfait.

Q 18. Porter le numéro de chaque état du fluide (2, 3 et 4) dans chaque case prévue.

Q 19. Noter sur le diagramme, pour chacune des quatre transformations, la nature de la transformation et l'organe (compresseur, condenseur, détendeur, évaporateur) traversé par le fluide.

Q 20. Compléter le tableau du document réponse en s'aidant du diagramme.

Q 21. Exprimer, puis calculer, le travail massique indiqué w_{ic} reçu par le fluide dans le compresseur.

BY-NC-SA

Q 22. Exprimer, puis calculer, le transfert thermique massique q_f reçu par le fluide dans l'évaporateur.

Q 23. En utilisant le débit massique, exprimer puis calculer la puissance frigorifique P_f de cette machine.

Q 24. Exprimer, puis calculer, le coefficient de performance de cette installation frigorifique. Le comparer au coefficient de performance de la machine de Carnot correspondante et interpréter la différence observée.

Q 25. On souhaite améliorer la puissance frigorifique de 5 % en sous-refroidissant jusqu'à T_3' le fluide lors de la condensation isobare. En déduire h_3' et placer le point 3' sur le diagramme. En déduire T_3' et la valeur du sous-refroidissement ΔT.

Les fluides utilisés dans les systèmes précédents sont malheureusement des gaz à effet de serre, qui contribuent au réchauffement climatique. Des recherches sont menées pour tenter de trouver de nouveaux gaz frigorifiques moins polluants. Parallèlement, de nouvelles technologies sont à l'étude, pour réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique, tout en ayant un impact environnemental faible.

III Réfrigération magnétique

Technologie émergente, la réfrigération magnétique exploite une propriété de certains matériaux : l'effet magnétocalorique. Celui-ci se traduit par un échauffement ou refroidissement du matériau lorsqu'il est aimanté ou désaimanté de manière adiabatique. En 1996, l'Américain Zimm et son groupe de recherche ont développé un réfrigérateur produisant entre 500 et 600 W de puissance frigorifique sous un champ magnétique de 5 T. Le matériau utilisé était du gadolinium (Gd). La figure 4 présente le principe de l'effet magnétocalorique.

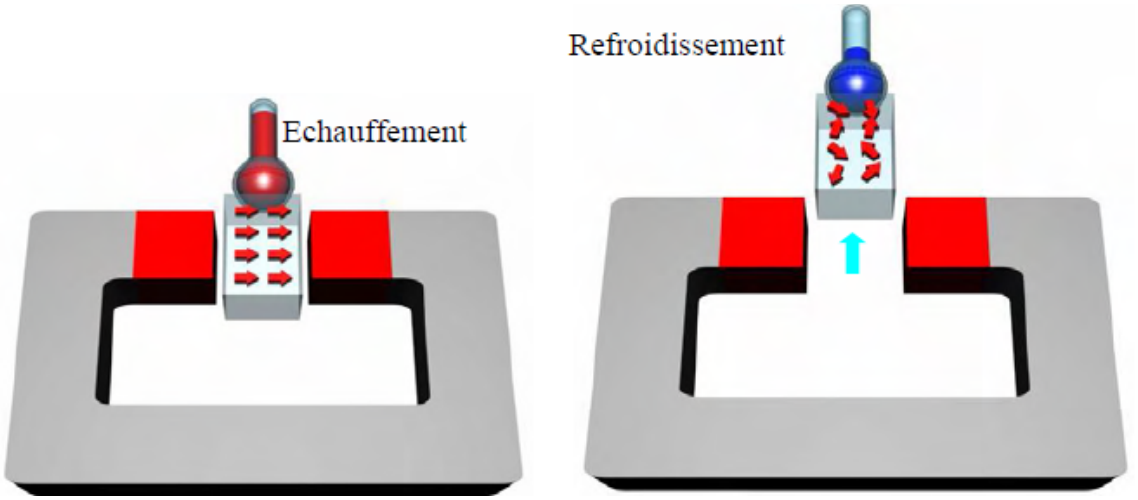


Figure 4 Principe de l'effet magnétocalorique - Aimantation à gauche, désaimantation à droite

L'entropie totale S du matériau est la somme de l'entropie magnétique S_m (qui dépend du champ magnétique appliqué) et de l'entropie S_r du réseau cristallin (qui dépend de la température T). On rappelle que l'entropie d'un système est d'autant plus élevée que celui-ci est « désordonné ».

Q 26. Sous l'action d'un champ magnétique (phase d'aimantation), les moments magnétiques du matériau s'alignent. En déduire le sens de variation de l'entropie magnétique S_m du matériau.

Q 27. Si l'on suppose le processus adiabatique et réversible, exprimer la variation ΔS de l'entropie totale du matériau. En déduire que l'entropie S_r du réseau cristallin augmente ; ce qui se traduit par une élévation de température.

Q 28. Expliquer comment la désaimantation du matériau peut permettre un refroidissement de celui-ci.

On peut montrer que la variation de température ΔT (appelée également effet magnétocalorique, EMC) s'exprime en fonction de la variation d'entropie magnétique molaire $\Delta \tilde{S}_m$ par

$$\Delta T = -\frac{T}{C_p}\Delta \tilde{S}_m$$

où C_p est la capacité thermique molaire à pression constante du matériau et T sa température initiale.

Q 29. Montrer que cette relation est en accord avec la conclusion obtenue à la question précédente.

Q 30. La figure 5 représente la variation d'entropie magnétique $\Delta \tilde{S}_m$ du gadolinium en fonction de la température pour trois valeurs de champs magnétiques appliqués. Quelle valeur du champ magnétique faut-il choisir pour un refroidissement important autour de la température ambiante ?

Pour le gadolinium, $C_p = 36{,}1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le maximum de la courbe à 5 T est obtenu pour $T = 294$ K.

Q 31. Calculer le refroidissement magnétocalorique du gadolinium autour de $T = 294$ K, pour un champ magnétique de 5 T.

BY-NC-SA

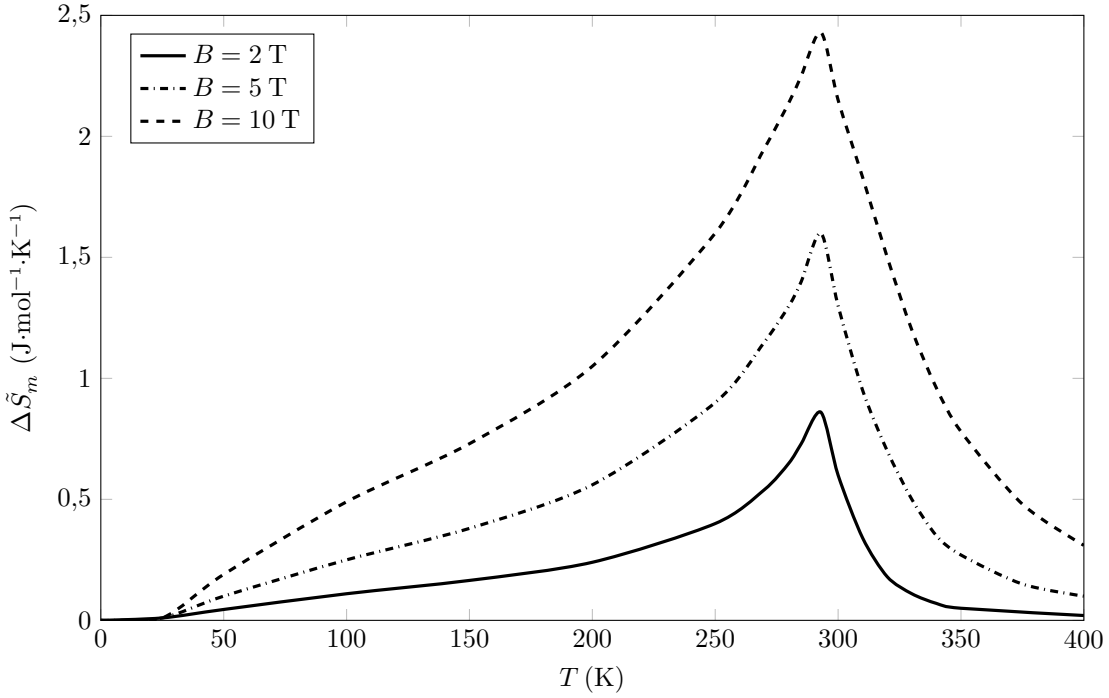


Figure 5

Sachant que le gadolinium est l'un des meilleurs matériaux magnétocalorique disponible actuellement, cet EMC correspond à la valeur absolue maximale entre le réservoir chaud et le réservoir froid.

Q 32. Est-il possible d'imaginer l'exploitation de cet EMC dans la plupart des applications de réfrigération ?

IV Utilisation d'un anti-oxydant

Pour protéger les aliments d'une attaque bactérienne (lutte contre le pourrissement), l'industrie agroalimentaire utilise un conservateur. Pour éviter l'oxydation (changement de couleur des aliments, altération, rancissement), elle emploie un anti-oxydant.

Les antioxydants sont des espèces chimiques qui évitent l'oxydation des aliments. Dans la classification agroalimentaire, les antioxydants sont numérotés de E300 à E337.

Q 33. Lorsqu'on laisse une tranche de pomme à l'air libre, au bout de quelques minutes elle brunit. Si préalablement, cette tranche a été arrosée de jus de citron ou d'orange, le brunissement n'a plus lieu. En outre, une tranche d'orange garde sa couleur. Conclure sur la composition des agrumes.

La vitamine C (ou acide ascorbique), qui a pour code E300, est utilisée comme agent antioxydant pour la conservation de certains aliments. Elle est présente dans le jus d'orange. On se propose de titrer la vitamine C de formule brute $C_6H_8O_6$, notée $AscH_2$ dans du jus d'orange à l'aide d'une méthode indirecte par iodométrie.

— *Étape 1* — Presser une orange et filtrer le jus. Prélever $V_0 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ de ce jus et les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.

— *Étape 2* — Verser environ $V_1 \approx 10\,\mathrm{mL}$ d'acide phosphorique H_3PO_4 à 10 % dans l'erlenmeyer.

— *Étape 3* — Introduire dans l'erlenmeyer $V_2 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution de diiode I_2 à $C_{I_2} = 5{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$. Le diiode I_2 est placé en large en excès. Agiter. Attendre environ 20 minutes.

— *Étape 4* — Titrer la solution avec une solution de thiosulfate de sodium à $C_s = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$. Lors de la décoloration de la solution, le volume versé de solution titrante est $V_e = 12{,}4\,\mathrm{mL}$.

IV.A – Diagramme E-pH de l'iode et de la vitamine C

Le diagramme E-pH simplifié de l'élément iode I (trait continu) est donné figure 6. Il est tracé pour une concentration atomique en élément iode de $5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$. Les espèces à considérer pour l'élément iode sont $IO^-_{3\,(aq)}$, $I_{2\,(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$.

Sur la frontière entre deux espèces solubles, on admettra l'égalité des **concentrations atomiques** de l'élément considéré.

Le diagramme de la vitamine C (trait discontinu) est superposé à celui de l'iode. La vitamine C est un diacide. Les espèces considérées pour ce diagramme sont $AscH_2$ ($C_6H_8O_6$), $AscH^-$ ($C_6H_7O_6^-$), Asc^{2-} ($C_6H_6O_6^{2-}$) et l'acide déshydroascorbique de formule brute $C_6H_6O_6$ noté ADA.

La frontière entre le couple $S_4O^{2-}_{6\,(aq)}/S_2O^{2-}_{3\,(aq)}$ figure également (trait pointillé) sur ce même diagramme.

BY-NC-SA

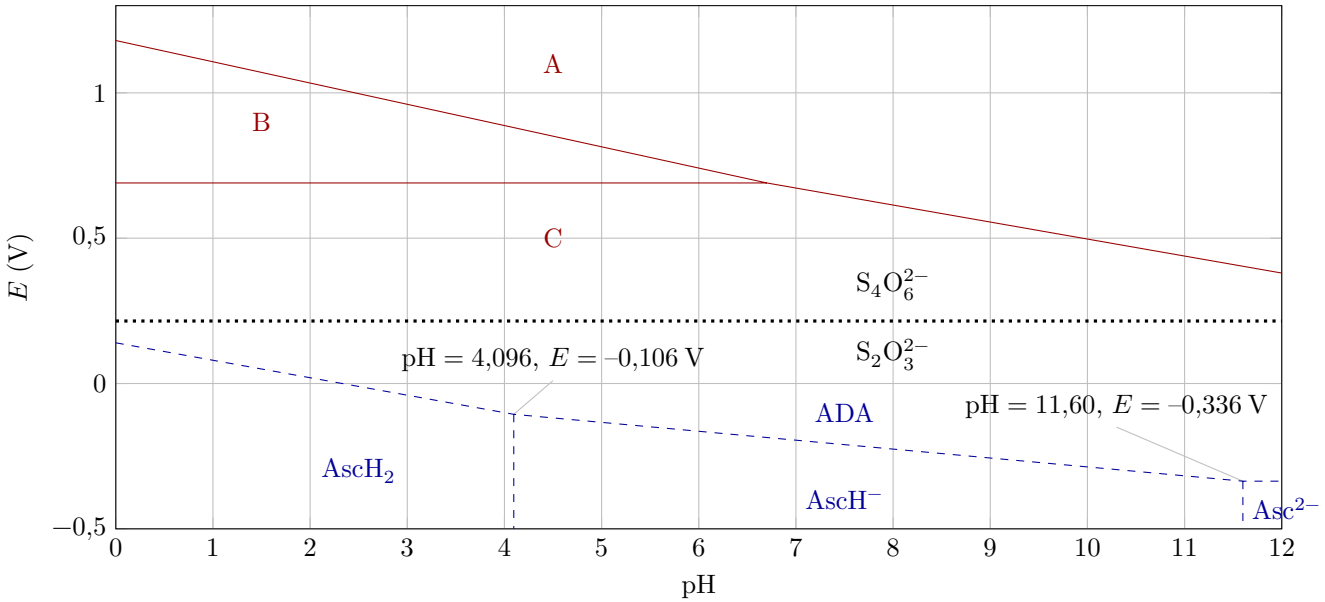


Figure 6 Diagrammes E-pH simplifiés de l'iode (5×10^{-3} mol·L^{-1}), de la vitamine C (1×10^{-2} mol·L^{-1}) et du couple $S_4O_{6\,(aq)}^{2-}/S_2O_{3\,(aq)}^{2-}$ (1×10^{-2} mol·L^{-1})

Q 34. Justifier que le domaine B correspond au diiode I_2 et identifier les espèces chimiques décrivant les domaines A et C.

Q 35. Déterminer, par le calcul, la pente de la frontière entre les domaines $IO_{3\,(aq)}^-$ et $I_{2\,(aq)}$.

Q 36. À l'aide du diagramme E-pH, déterminer la valeur du pK_a du couple $AscH_2/AscH^-$.

IV.B – Analyse des différentes étapes

Q 37. À l'aide du digramme E-pH de l'iode, expliquer pourquoi dans l'étape 2, on ajoute de l'acide phosphorique avant d'ajouter le diiode. Donner le type de réaction faisant intervenir le diiode I_2 placé en milieu basique. Écrire l'équation de cette réaction.

Q 38. Nommer les instruments de verrerie nécessaires pour prélever $V_0 = 10{,}0$mL de jus d'orange, $V_1 \approx 10$mL d'acide phosphorique et $V_2 = 20{,}0$ mL de solution de diiode.

Au cours de l'étape 3, l'équation qui modélise la transformation chimique s'écrit :

$$C_6H_8O_{6\,(aq)} + I_{2\,(aq)} = 2\,I_{(aq)}^- + C_6H_6O_{6\,(aq)} + 2\,H_{(aq)}^+ \qquad \text{(IV.1)}$$

Q 39. À l'aide des diagrammes E-pH, justifier que l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ réagisse de façon quantitative avec le diiode I_2.

Q 40. Justifier que, dans l'étape 3, on demande dans le protocole : « Attendre environ 20 minutes ».

L'équation de la réaction support du titrage se produisant au cours de l'étape 4 est

$$I_{2\,(aq)} + 2\,S_2O_{3\,(aq)}^{2-} = 2\,I_{(aq)}^- + S_4O_{6\,(aq)}^{2-} \qquad \text{(IV.2)}$$

On supposera que cette réaction est rapide.

Q 41. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de titrage (IV.2). Conclure.

IV.C – Détermination du titre massique d'acide ascorbique dans un jus d'orange

Q 42. Exprimer la quantité de matière $n_{I_2,0}$ de diiode I_2 introduit dans l'erlenmeyer.

Q 43. Exprimer la quantité de matière $n_{I_2,e}$ de diiode I_2 qui a réagi lors du titrage.

Q 44. En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique $AscH_2$ présent dans la prise d'essai et la concentration molaire $C(AscH_2)$ en acide ascorbique du jus d'orange.

Q 45. En déduire la concentration massique $C_m(AscH_2)$ en acide ascorbique du jus d'orange.

V Étude d'un conservateur agroalimentaire, l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire ayant pour code E210. Un conservateur empêche la multiplication et le développement de certaines bactéries. Grâce aux additifs de conservation, les aliments ont des dates de péremption plus longues. L'acide benzoïque est notamment utilisé dans les jus de fruit pour lesquels les industriels préconisent une concentration d'acide benzoïque d'environ 0,3 g·L^{-1}.

BY-NC-SA

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau :

$$\text{Ph}-\text{COOH}_{(s)} = \text{Ph}-\text{COOH}_{(aq)} \tag{V.1}$$

Q 46. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des activités des différentes espèces. Que valent ces activités ?

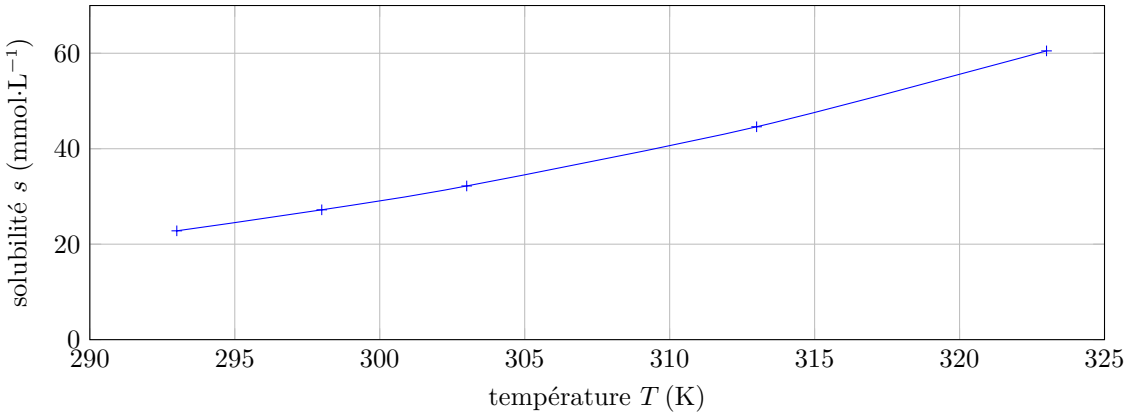


Figure 7 Influence de la température sur la solubilité de l'acide benzoïque

Q 47. À 25 °C, justifier que la préconisation d'une concentration en acide benzoïque de 0,3 g·L^{-1} ne pose aux industriels aucun problème de dissolution de l'acide benzoïque.

Q 48. Déterminer en justifiant le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Q 49. À l'aide des différentes courbes de la figure B du document réponse (à rendre avec la copie) et en supposant l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ constante, déterminer l'enthalpie standard de la réaction étudiée.

À 36 °C, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de l'acide benzoïque vaut $3{,}94 \times 10^{-2}$. On ajoute de l'acide benzoïque solide dans de l'eau. On verse ensuite quelques millilitres d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$). L'acide benzoïque $\text{Ph}-\text{COOH}_{(aq)}$ réagit pour donner du benzoate de sodium ($\text{Ph}-\text{COO}^- + Na^+$) suivant l'équation de réaction

$$\text{Ph}-\text{COOH}_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Ph}-\text{COO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \tag{V.2}$$

Q 50. Comment varie la concentration de l'acide benzoïque en phase aqueuse lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium ? En déduire le sens de déplacement de l'équilibre (V.1).

Données

Les valeurs dépendantes de la température sont fournies à 298 K.

— Formules brutes. Vitamine C : $C_6H_8O_6$. Radical phényl (Ph−) : C_6H_5-.

— Potentiels standard

Couple	$I_{2\,(aq)}/I^-_{(aq)}$	$S_4O^{2-}_{6\,(aq)}/S_2O^{2-}_{3\,(aq)}$	$C_6H_6O_{6\,(aq)}/C_6H_8O_{6\,(aq)}$ ADA/$AscH_2$
E_0 (V)	0,62	0,08	0,13

— Masses molaires

Acide ascorbique	Acide benzoïque
$M_{C_6H_8O_6} = 176$ g·mol^{-1}	$M_{C_7H_6O_2} = 122$ g·mol^{-1}

— Constantes d'acidité

Couple	$\text{Ph}-\text{COOH}_{(aq)}/\text{Ph}-\text{COO}^-_{(aq)}$	$H_2O/HO^-_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}/H_2O$
pK_a	4,2	14,0	0

— T (K) $= \theta$ (°C) + 273.

— $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$.

— Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J·mol^{-1}·K^{-1}.

— Relation de Van't Hoff : $\dfrac{\mathrm{d}\ln(K(T))}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$.

• • • FIN • • •

BY-NC-SA

Questions 14, 18 **et** 19

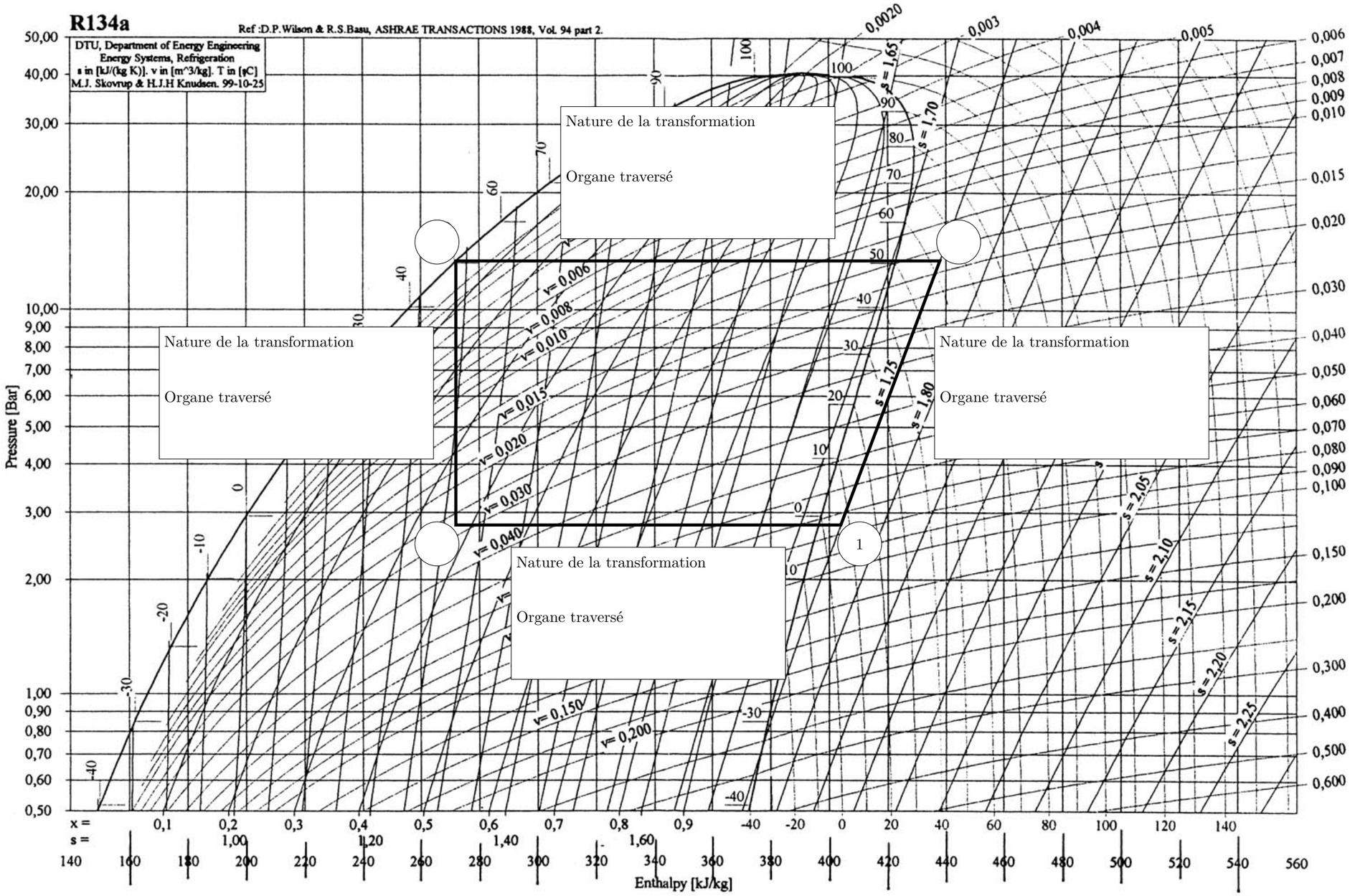


Figure A

2020-08-21 12 :37 :38

Ne rien écrire dans la partie barrée

P024-DR/20190321 MKIV

Question 20

État du fluide	**1**	**2**	**3**	**4**
Pression (bar)				
Température (°C)				
Enthalpie massique ($\mathbf{kJ \cdot kg^{-1}}$)				
Titre en vapeur				

Question 49

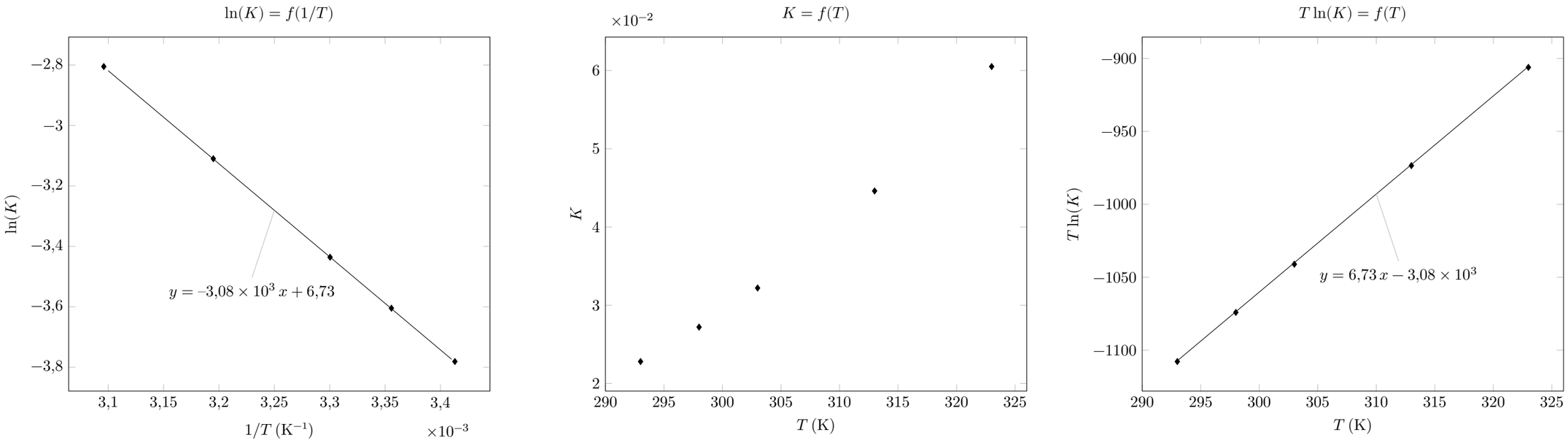


Figure B

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/centrale/tsi