

DS 4* (4 heures)
Transferts thermiques, Thermochimie

La calculatrice est autorisée

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être encadrés.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions et pagination	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question. La pagination est correctement effectuée.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'essentiel des données et formules utiles se trouve dans un formulaire en fin d'énoncé.

Exercice 1 : Évolution de la température dans un mur

On considère un mur de très grande épaisseur qu'on assimilera à un milieu semi-infini occupant le demi-espace $x > 0$. Ce mur est constitué d'un matériau de conductivité thermique λ , de masse volumique ρ et de capacité thermique massique c . On introduit la diffusivité thermique D de ce matériau, définie par :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c}$$

On ne considère que la seule variable d'espace x et on suppose qu'en $x = 0$, la température est de la forme $T(0, t) = T_0 + \Delta T \cos(\omega t)$. On note $T(x, t)$ la température à une profondeur x dans le mur et $\vec{j}(x, t)$ la densité de courant thermique associée.

Q.1 À l'aide d'un bilan énergétique sur une tranche élémentaire de section S et située entre x et $x + dx$, déterminer l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $\theta(x, t) = T(x, t) - T_0$. Comment appelle-t-on cette équation ?

On pose $\theta(x, t) = \text{Re} \left[\underline{\Theta}(x) e^{i\omega t} \right]$ où $\underline{\Theta}(x)$ est une fonction complexe de la variable réelle x , que l'on cherche à déterminer.

Q.2 Établir l'équation différentielle vérifiée par $\underline{\Theta}(x)$.

Q.3 Montrer que la solution générale est :

$$\underline{\Theta}(x) = \underline{A} \exp \left(-(1+i) \frac{x}{\delta} \right) + \underline{B} \exp \left((1+i) \frac{x}{\delta} \right)$$

où δ est une constante à déterminer en fonction de ω et D et où $\underline{A}$ et $\underline{B}$ sont deux constantes complexes a priori. Quelle est la dimension de δ ?

Q.4 Compte tenu des conditions aux limites, déterminer les constantes $\underline{A}$ et $\underline{B}$ et en déduire la température $\theta(x, t)$ à l'intérieur du mur.

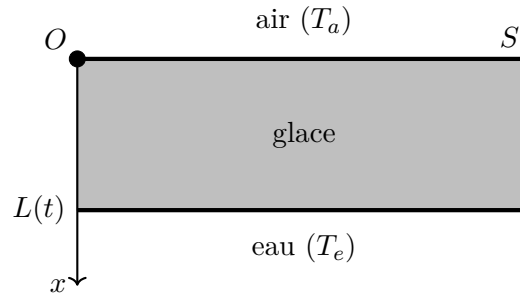
On applique le modèle précédent à l'étude de l'évolution journalière de la température dans le mur. On a relevé les amplitudes des oscillations de températures à différentes profondeurs :

Profondeur (cm)	0	12	20	30
Amplitude (°C)	14,0	12,2	11,1	9,9

Q.5 En déduire la valeur numérique du coefficient de diffusion thermique D du mur. Toute piste de réflexion sera valorisée.

Exercice 2 : Congélation d'un lac

L'eau liquide d'un lac est à la température de congélation constante $T_e = 273\text{ K}$, sous 1 bar. L'air au dessus du lac est à la température constante $T_a = 263\text{ K}$. Libre de glace à l'instant initial $t = 0$, le lac se couvre progressivement d'une couche de glace dont l'épaisseur à l'instant t est notée $L(t)$. On suppose la température continue en $L(t)$



La glace a une masse volumique ρ constante, une conductivité thermique λ , une chaleur latente massique de fusion ℓ_f et une capacité thermique massique que l'on négligera : $c \simeq 0$. La puissance thermique échangée à l'interface glace-air pour une surface S de glace est donnée par :

$$\mathcal{P} = h(T_0(t) - T_a)S$$

avec h un coefficient constant et $T_0(t)$ la température de la glace en $x = 0$ à l'instant t : $T_a < T_0(t) < T_e$.

Données : $\rho = 9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\lambda = 20,9 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\ell_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $h = 4,18 \times 10^{-2} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Q.1** On raisonne dans un premier temps sur le seul système couche de glace, de section $S = 1 \text{ m}^2$ et d'épaisseur $L(t)$ à l'instant t . Ce système constitue un conducteur thermique dont les extrémités sont à des températures distinctes : $T_0(t)$ en $x = 0$ et T_e pour $x = L(t)$.
- Écrire puis simplifier l'équation différentielle vérifiée par la température $T(x, t)$.
 - Déterminer alors l'expression de $T(x, t)$.
 - Déterminer la densité de courant thermique $\vec{j}_Q(x, t)$.

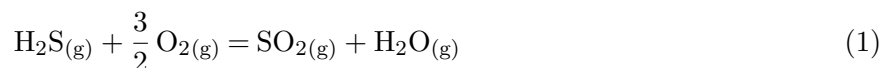
Entre les instants t et $t + dt$, l'épaisseur de glace s'accroît d'une quantité dL .

- Q.2** Quelle est la quantité de chaleur élémentaire libérée pour une surface S par la congélation de cette épaisseur ?
- Q.3** Cette chaleur est évacuée à travers la glace, par conduction, vers la surface air – glace où elle se dissipe dans l'atmosphère. En exprimant le flux thermique dans la glace de deux manières, en déduire l'expression de $L(t)dL$.
- Q.4** En traduisant la continuité du flux thermique à l'interface air – glace, déterminer la loi $T_0(t)$ en fonction de T_e , T_a , h , $L(t)$ et λ .
- Q.5** Déduire des deux questions précédentes, l'épaisseur de la glace $L(t)$ formée à l'instant t , ainsi que la différence $T_0(t) - T_a$. On notera : $L_0 = \frac{\lambda}{h}$ et $\tau = \frac{\lambda \ell_f \rho}{2h^2(T_e - T_a)}$.
- Q.6** Tracer le graphe $L(t)$. On exprimera L en cm et t en heures, après avoir calculé L_0 et τ .

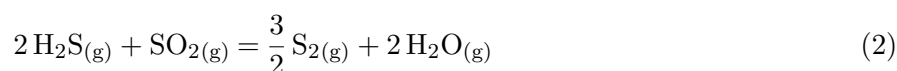
Exercice 3 : Production de soufre par le procédé Claus

Plus de la moitié du soufre produit dans le monde provient du traitement des gaz naturels et du pétrole. La dernière étape est la réaction de conversion de l'hydrogène sulfuré H_2S en soufre, mise au point en 1883 par F. CLAUS (et largement améliorée depuis). Cette conversion est le résultat de deux réactions successives :

- combustion du tiers de l'hydrogène sulfuré en dioxyde de soufre, à 1500 K, en présence du dioxygène de l'air :



- réaction (à la même température) des deux tiers de l'hydrogène sulfuré restant et le dioxyde de soufre SO_2 formé précédemment :



I – Conversion de l'hydrogène sulfuré

Le gaz à traiter contient, outre l'hydrogène sulfuré, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Sa composition, exprimée en pourcentages molaires, est : 90% de H_2S , 7% de CO_2 et 3% de H_2O . Pour simplifier, la composition molaire de l'air est : 80% de diazote et 20% de dioxygène. Tous les calculs seront exécutés pour 100 moles du gaz d'alimentation.

Le mélange gazeux est introduit dans les brûleurs du four de conversion comme le montre le schéma de l'annexe, en même temps que la quantité d'air nécessaire pour transformer le tiers de H_2S selon la réaction (1), sans le moindre excès d'air. Dans la chambre de combustion règnent alors une température de 1500 K et une pression de 1,2 bar.

I.A Étude de la réaction (1)

- Q.1** Calculer, à l'aide des données thermodynamiques fournies, les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à 1500 K, respectivement notées $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$. Commenter les valeurs obtenues.
- Q.2** Quel est l'effet, sur l'état d'équilibre, d'une augmentation de température à pression constante ? Dans quelles conditions de température est-il donc préférable de se placer pour réaliser cette transformation ?
- Q.3** Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme totale dans les conditions expérimentales choisies.
- Q.4** Dresser le bilan des espèces gazeuses à la fin de cette réaction (1) (pour 100 moles de gaz à traiter, sans oublier les autres espèces que celles directement impliquées dans cette réaction).

I.B Étude de la réaction (2)

Dès la formation des premières moles de dioxyde de soufre, la réaction (2) démarre dans le four (mêmes conditions de température et de pression que pour la réaction (1)).

- Q.5** Sachant qu'à 1500 K, les enthalpie et entropie standard de cette réaction valent respectivement $\Delta_r H_2^0 = 62,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_2^0 = 75,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la valeur de la constante d'équilibre K_2^0 à cette température. La réaction (2) peut-elle être considérée comme totale ?
- Q.6** Représenter le tableau d'avancement de la réaction (2), en notant ξ son avancement, compte tenu du résultat de la Q.4 (toujours pour 100 moles de gaz naturel initial). Faire apparaître $n_T(\xi)$ dans le tableau, le nombre total de molécules gazeuses présentes dans le four pour un avancement ξ donné.
- Q.7** En déduire le quotient réactionnel correspondant en fonction des pressions partielles, puis des nombres de moles des différentes espèces, de n_T et de la pression totale P régnant dans le four. Le mettre sous la forme suivante en identifiant X et Y ainsi que les exposants α et β :

$$Q = f(\xi) = \frac{X^{1,5} Y^2}{4(30 - \xi)^\beta} \left(\frac{P}{P^0 n_T(\xi)} \right)^\alpha$$

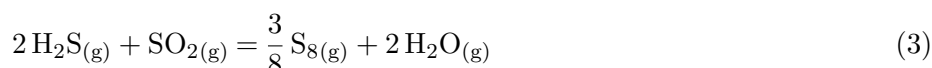
- Q.8** Trouver la valeur minimale ξ_m de ξ , sachant qu'à l'équilibre, plus de 70% du SO_2 formé par la combustion (1) est transformé en soufre.
- Q.9** La résolution numérique de la relation $f(\xi_{eq}) = K_2^0$ à 1500 K fournit $\xi_{eq} = 23$. En déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses constitutives du mélange à la sortie du four.

À la sortie du four, les gaz sont refroidis jusqu'à 493 K, grâce à un refroidissement à l'eau dans le condenseur 1 (voir annexe).

- Q.10** Quel est le produit obtenu à la sortie du condenseur 1 dans le réservoir de récupération et sous quelle forme physique ? Calculer le rendement en soufre de l'opération de conversion. Compléter la FIGURE A (en annexe) au point A, point de départ de la conversion catalytique.

II – Conversion catalytique

La conversion de H_2S en soufre par les réactions (1) et (2) n'étant pas totale, le mélange gazeux en A est réchauffé dans un brûleur puis envoyé sur une série (deux à trois unités) de réacteurs catalytiques (RC) pour en augmenter le rendement. La réaction :



s'y déroule à 530 K à l'aide de catalyseurs à base d'oxyde ferrique Fe_2O_3 sur support en carbure de silicium SiC. Au cours de cette réaction, une quantité équivalente à 13% de celle de soufre initialement présent dans le gaz de départ est produit. Dans les réacteurs catalytiques, le ratio $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$ est toujours maintenu à égal à 2.

- Q.11** Représenter le tableau d'avancement de la réaction (3), en notant ξ_{RC1} son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 2 et en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses au point B puis compléter la FIGURE A (en annexe).

Les gaz issus du condenseur 2 sont réchauffés puis envoyés sur un second réacteur catalytique, RC2. La réaction qui s'y déroule est toujours la réaction 3, mais à 430 K cette fois-ci. Dans ce cas, 9% du soufre initialement présent dans le gaz de départ est produit, toujours avec le même ratio $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$ égal à 2.

- Q.12** Représenter le nouveau tableau d'avancement de la réaction (3), en notant ξ_{RC2} son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 3 et en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses au point C puis compléter la FIGURE A (en annexe).

À la sortie finale de l'installation, les gaz sont envoyés vers un incinérateur.

- Q.13** Quel est le but du traitement dans cette unité ? Comment peut-on utiliser les produits obtenus ?

III – Structure de β – SiC, support de catalyseur

La phase β du carbure de silicium est le matériau de choix comme support actif lors de la conversion de l'hydrogène sulfuré. Cette phase cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) de type blende : les atomes de silicium occupent les sommets et les centres des faces du cube, tandis le carbone se loge dans une cavité tétraédrique sur deux de ce dernier.

- Q.14** Représenter (vue perspective ou projetée) la maille représentative de β – SiC. Préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à cette maille.
- Q.15** Quelles sont les coordinences du silicium et du carbone dans cette structure ? Quel type d'interaction assure sa cohésion ?
- Q.16** Établir la relation entre les rayons des atomes constitutifs et le paramètre a de la maille. En déduire la valeur numérique de a sachant que $R(\text{Si}) = 117 \text{ pm}$ et $R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$.

Q.17 Définir puis calculer la compacité de cette structure et commenter le résultat obtenu.

Q.18 Calculer la masse volumique de β – SiC.

Données

Données thermodynamiques

Élément		H ₂ S _(g)	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	H ₂ O _(g)	S _(g)	S _{2(g)}	S _{8(g)}
à 298 K	$\Delta_f H^0$ (en kJ · mol ⁻¹)	−20, 6	0	−296, 8	−241, 8	278, 8	132, 6	102, 5
	S_m^0 (en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	205, 7	205, 0	248, 1	188, 7	167, 7	229, 9	431, 0
à 1500 K	$\Delta_f H^0$ (en kJ · mol ⁻¹)	20, 5	35, 3	−248, 8	−201, 4	307, 3	171, 7	290, 0
	S_m^0 (en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	260, 9	252, 5	312, 6	243, 0	206, 0	282, 4	683, 1

Constantes

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Constante d'Avogadro

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masses molaire atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) C : 12 ; O : 16 ; Si : 28,1 ; S : 32,1

États physique du soufre

- solide (α) pour $T < 369 \text{ K}$;
- solide (β) pour $369 \text{ K} < T < 392 \text{ K}$;
- liquide pour $392 \text{ K} < T < 718 \text{ K}$;
- gaz pour $T > 718 \text{ K}$.

● ● ● FIN ● ● ●

Annexe du DS 4*
(À détacher et à rendre avec la copie)

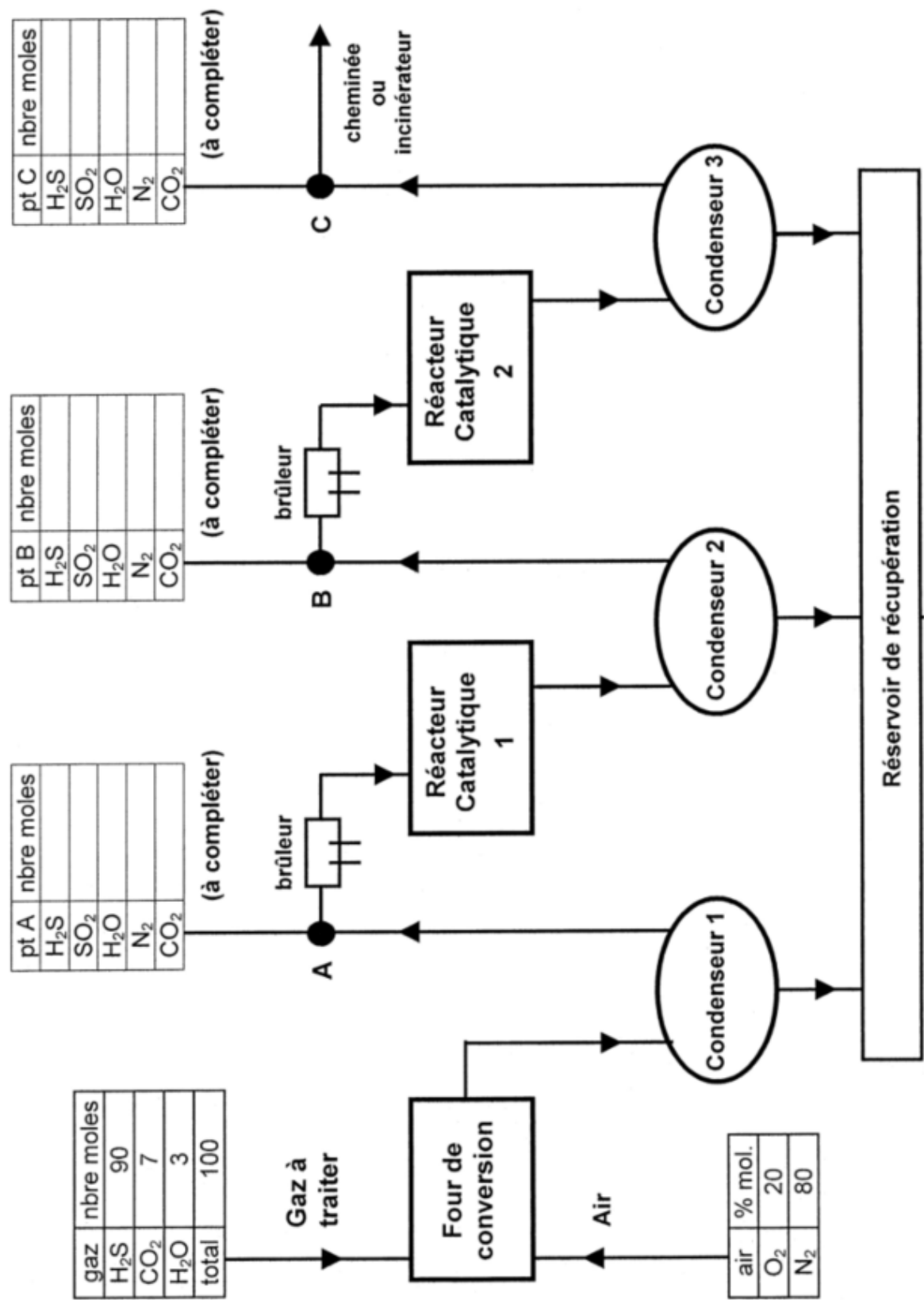


FIGURE A – Exercice 3, Q.10, 11 et 12.