

DS n°3* (4 heures)

Thermodynamique

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.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas ou peu guidées. Elles demandent de l'initiative de la part du candidat. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Exercice 1 : Aspects thermodynamiques de la combustion

Le 15 avril 2019, un violent incendie s'est déclaré dans la cathédrale de Notre-Dame de Paris. La charpente constituée de milliers de poutres provenant de chênes centenaires a entièrement brûlé, la flèche réalisée en plomb s'est effondrée et la structure a été endommagée.

Le processus de combustion est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible par un comburant (rôle le plus souvent joué par l'oxygène de l'air). Pour des raisons cinétiques, la combustion ne se produit que lorsque les réactifs sont portés à une température élevée. Il est donc nécessaire de fournir de l'énergie — généralement sous forme de transfert thermique — pour amorcer la combustion. Un feu est ainsi la résultante de la combinaison de ces trois éléments (combustible, comburant et énergie). En cas de suppression d'un élément de ce « triangle du feu », la combustion s'arrête ou le feu ne prend pas.

I – Démarrage d'une combustion

Cette partie s'intéresse au rôle de la température dans le triangle du feu. La réaction combustible-comburant est une réaction d'oxydation exothermique qui dégage de l'énergie et auto-entretient le feu.

- Q.1** Rappeler la loi empirique d'Arrhénius et expliquer pourquoi la plupart des réactions chimiques sont accélérées par une augmentation de la température.
- Q.2** Pour quelle phase (solide, liquide ou gaz) du combustible, l'amorçage d'une réaction de combustion devrait-il être plus aisé ? Justifier succinctement.

On appelle point d'auto-inflammation, la température à partir de laquelle une substance s'enflamme spontanément dans l'atmosphère normale. Pour une feuille de papier typique, le point d'auto-inflammation est de $232\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le papier est ainsi facilement inflammable si l'on concentre, à l'aide d'une loupe, les rayons du soleil sur une feuille.

On place une feuille de papier noir (de masse surfacique $\sigma = 100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ et de capacité thermique massique $c = 1,4\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) au foyer d'une lentille convergente de distance focale $f' = 10\text{ cm}$ et de rayon $r = 5\text{ cm}$. L'axe optique est dirigé selon la direction moyenne des rayons lumineux solaires. La lentille absorbe environ 25% du rayonnement solaire dont le flux surfacique moyen est égal à $800\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

- Q.3** Déterminer la durée minimale nécessaire à l'auto-inflammation de la feuille de papier, de température initiale $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, sachant que le Soleil est vu sous un diamètre angulaire apparent $\alpha = 32$ minutes d'arc.
- Q.4** La durée réelle devrait-elle être plus importante ou plus faible ? Le choix du papier noir est-il judicieux ?

II – Combustion du bois

Un solide, en particulier le bois, passe par plusieurs phases au cours de son échauffement avant de brûler, avec apparition des flammes. D'abord l'eau qu'il contient s'évapore autour de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la pression atmosphérique, puis les constituants du bois commencent à se décomposer ; il s'agit du phénomène de pyrolyse, généralement observé entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui conduit à la formation de gaz et de carbone graphite. C'est une partie de l'énergie dégagée par la combustion de ces gaz de pyrolyse dans le dioxygène de l'air qui permet de perpétuer l'ensemble de ces étapes. Lorsque le processus de pyrolyse est terminé et qu'il n'y a plus de substances volatiles, il subsiste un résidu charbonneux rougeoyant qui dégage encore beaucoup d'énergie, sa surface extérieure atteignant $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le bois de chêne est composé principalement d'environ 25% de lignine ($\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_6$) et 75% de carbohydrates $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_p et hemicellulose).

- Q.5** Une analyse élémentaire a fourni les pourcentages massiques respectifs en élément carbone, hydrogène et oxygène de 50%, 6% et 44%. Montrer que, si le bois pouvait être considéré comme un corps pur, sa formule chimique serait $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$.

Dans la suite, on assimilera le bois à un corps pur de formule chimique brute $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$.



FIGURE 1 – Différentes phases de combustion du bois

Q.6 Écrire l'équation-bilan de la réaction de combustion du bois avec l'oxygène de l'air. La combustion est supposée complète et conduit à la formation de CO_2 et H_2O .

On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) l'énergie dégagée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible à pression constante, l'eau produite étant sous forme de vapeur.

Q.7 Pour le chêne, on mesure un PCI de $19 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Quelle serait la valeur numérique de l'enthalpie de réaction de cette combustion ?

Q.8 Dans une pièce calorifugée et fermée, initialement à 20°C et de capacité thermique totale de l'ordre de $6,0 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, brûle une bûche de bois de chêne de 1 kg. Quelle est la température maximale atteinte dans la pièce ? Commenter.

Q.9 En admettant que les gaz libérés lors de la pyrolyse soient pour l'essentiel du dihydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO , retrouver, à partir des données tabulées, la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la combustion de ces gaz de pyrolyse dans le dioxygène de l'air. Conclure.

III – Propagation de la chaleur dans le combustible

Q.10 Citer les trois modes de transfert thermique et donner leurs spécificités.

Q.11 Indiquer le rôle de chacun de ces modes dans la propagation d'un incendie.

On s'intéresse à l'avancée du front de combustion, au cours du temps, d'une poutre qui entre en combustion par l'une de ses extrémités. On fait l'hypothèse que les transferts thermiques dans le bois sont de nature purement diffusive.

La poutre en combustion est un parallélépipède, infiniment long dans la direction (Ox) . La température sur une section transversale d'aire S de la poutre est supposée uniforme. On note $T(x, t)$ la température à l'abscisse x de la poutre à un instant t . On suppose que le feu prend à l'une de ses extrémités d'abscisse nulle à un instant pris comme origine des temps ($t = 0$). À un instant t ultérieur, on estime, dans ce modèle simple, que la poutre peut-être découpée en trois zones (FIGURE 2) :

- la zone ayant brûlé entre l'instant initial et l'instant t , dont la température est supposée constante et égale à la température $T_c = 720 \text{ K}$, dite température de combustion ;
- une zone dans laquelle se déroule la combustion ;
- la zone encore inaltérée.

On note $x_1(t)$ l'abscisse de la frontière entre la zone brûlée et la zone de combustion et $x_2(t)$ l'abscisse de la frontière entre la zone de combustion et la zone inaltérée. Loin de $x_2(t)$, la température est supposée constante et égale à $T_\infty = 320\text{ K}$.

La température $T(x, t)$ dans la zone en combustion et celle de la zone inaltérée augmentent par diffusion au cours du temps jusqu'à atteindre les températures de combustion T_c et d'inflammation du bois $T_i = 520\text{ K}$, conduisant à l'avancement des frontières x_1 et x_2 au cours du temps. Ainsi, tant que la poutre n'a pas fini de brûler, on a toujours $T(x_1(t), t) = T_c$ et $T(x_2(t), t) = T_i$.

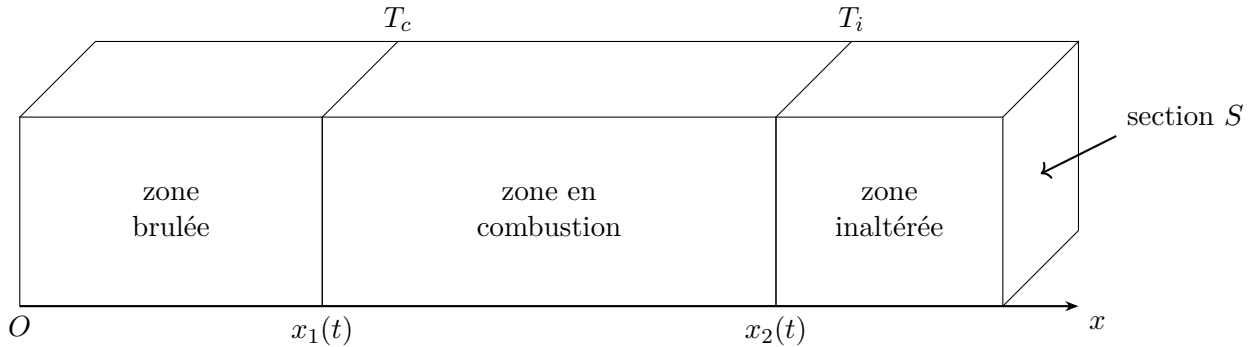


FIGURE 2 – Schéma de la poutre à l'instant t

Les valeurs des conductivités thermiques, notées λ , et des diffusivités thermiques, notées D , du charbon et du bois étant relativement proches, nous considérerons qu'elles sont égales dans les trois zones. Nous prendrons comme valeur de la diffusivité thermique $D = 1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On rappelle que la diffusivité thermique d'un matériau est le rapport entre sa conductivité thermique et sa capacité thermique volumique à pression constante.

On note c_p la capacité thermique massique à pression constante du bois dans la zone de combustion, μ sa masse volumique et P_c la puissance thermique massique correspondant à l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse de bois et par unité de temps. On donne $P_c = 4,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $c_p = 2,0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Q.12 Effectuer un bilan d'enthalpie sur un élément de longueur dx de poutre de bois de section S compris entre x et $x + dx$, dans la zone de combustion. En supposant la loi de Fourier applicable, en déduire l'équation régissant l'évolution de la température $T(x, t)$ dans la zone de combustion. Mettre cette équation sous la forme :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \kappa$$

en précisant les expressions de D et κ en fonction des données du problème.

Q.13 De même, écrire l'équation régissant l'évolution de la température $T(x, t)$ dans la zone non altérée.

On souhaite dans un premier temps vérifier si l'on peut se placer dans le cadre simplifié de l'approximation des régimes quasi-stationnaires thermiques.

Q.14 Calculer la durée caractéristique τ_d de diffusion thermique pour une longueur d'une dizaine de centimètres d'un tronçon de poutre. Comparer ce temps de diffusion à l'ordre de grandeur de la durée τ_c de combustion d'une même longueur de poutre. Conclure.

On se propose de résoudre les équations précédentes sous forme d'une onde se propageant dans la poutre. On pose $u = x - ct$ où c est une constante positive et on effectue le changement de variables tel que $T(x, t) = \theta(u)$.

Q.15 Donner une interprétation de la quantité c .

- Q.16** Déterminer les équations différentielles régissant l'évolution de la dérivée de $\theta(u)$ dans la zone inaltérée et dans la zone en combustion.
- Q.17** Montrer que la forme générale des solutions $\theta_i(u)$ ($i = 1, 2$ ou 3) dans chacune des trois zones respectives peut s'écrire :

$$\begin{cases} \theta_1(u) = a_1 & \text{pour } u < u_1, \\ \theta_2(u) = a_2 + b_2 \exp\left(-\frac{c}{D}u\right) - \frac{\kappa}{c}u & \text{pour } u_1 < u < u_2, \\ \theta_3(u) = a_3 + b_3 \exp\left(-\frac{c}{D}u\right) & \text{pour } u > u_2. \end{cases}$$

- Q.18** Déterminer, en justifiant la réponse, les expressions de a_1 et a_3 en fonction des données.
- Q.19** Quelles conditions permettent d'obtenir les constantes a_2 , b_2 et b_3 ? On ne cherchera pas à exprimer littéralement ces constantes.
- Q.20** Tracer l'allure de la fonction $\theta(u)$ dans la poutre.

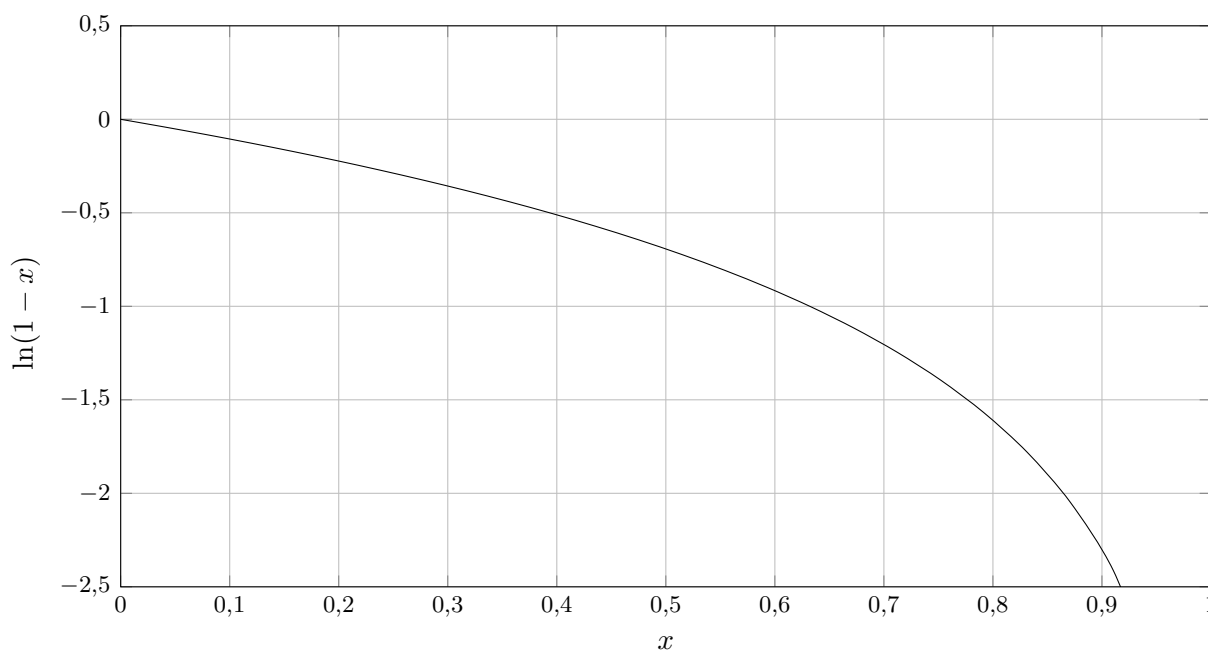
On montre que la constante c est solution de l'équation :

$$\frac{c^2}{\kappa D}(T_c - T_\infty) = -\ln\left(1 - \frac{c^2}{\kappa D}(T_i - T_\infty)\right)$$

On se propose de déterminer la valeur de c par une méthode graphique. La représentation graphique de la fonction $x \mapsto \ln(1 - x)$ est fournie ci-dessous.

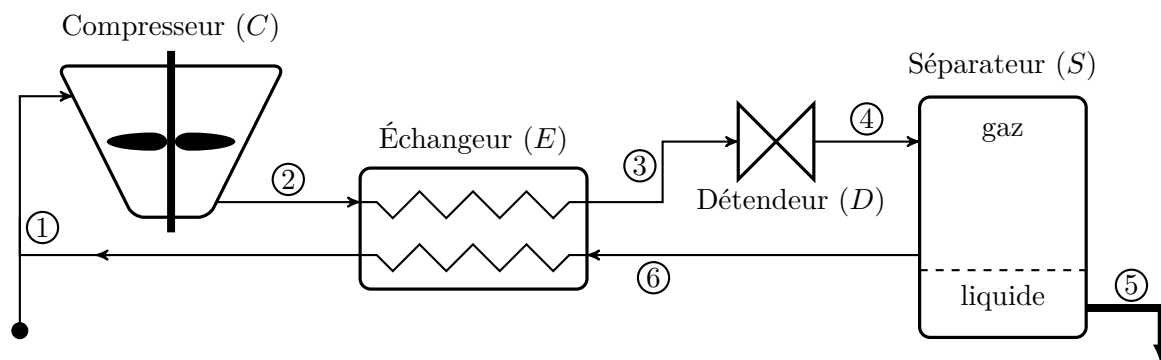
- Q.21** Déterminer une valeur approchée de c .
- Q.22** Estimer la durée de combustion complète d'un mètre de poutre.

Représentation graphique de la fonction $\ln(1 - x)$:



Exercice 2 : Procédé Linde-Hampson pour la liquéfaction du diazote

La figure ci-dessous représente le schéma de principe du procédé LINDE-HAMPSON utilisé pour produire de l'azote liquide.



- L'azote entre dans le compresseur C dans l'état 1 ($P_1 = 1,0 \text{ bar}$ et $T_1 = 290 \text{ K}$) pour y subir une compression isotherme qui l'amène à l'état 2 ($P_2 = 100 \text{ bar}$ et $T_2 = T_1 = 290 \text{ K}$)
- Il est alors refroidi à pression constante ($P_3 = P_2$) dans l'échangeur E jusqu'à T_3
- Il est ensuite détendu jusqu'à la pression atmosphérique ($P_4 = P_5 = P_6 = P_1 = 1,0 \text{ bar}$) dans le détendeur D . L'azote sortant du détendeur D est un mélange de gaz et de liquide.
- Le liquide 5 est extrait au niveau du séparateur S , qui renvoie la vapeur sèche saturante (état 6) dans l'échangeur thermique E . C'est ce fluide froid 6 – 1 qui permet de refroidir le fluide chaud 2 – 3.
- Le diazote gazeux est ramené à l'état 1 à la sortie de l'échangeur E .

On note D_m le débit massique dans le circuit 2 – 3 – 4, D'_m le débit massique dans le circuit 6 – 1 et D_ℓ le débit massique d'azote liquide qui sort du séparateur S en 5. L'étude de ce procédé de liquéfaction est effectuée en utilisant les propriétés thermodynamiques réelles lues sur le diagramme enthalpique fourni en annexe, à rendre avec la copie.

Dans tout le problème, on néglige les variations d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle de pesanteur. L'installation fonctionne en régime stationnaire.

Préliminaires

- Q.1** Considérons une machine en régime stationnaire. Quand elle est traversée par un fluide, celui-ci y échange le travail utile w_u avec les parties mobiles de la machine et la chaleur q . On note h_e et h_s les valeurs de l'enthalpie massique du fluide à l'entrée et à la sortie de la machine. Par quelle relation entre ces grandeurs se traduit le premier principe ?
- Q.2** En notant s_e et s_s les valeurs de l'entropie massique du fluide à l'entrée et à la sortie de la machine, par quelle relation se traduit le second principe ?

Sur le diagramme fourni en annexe (à rendre avec la copie) :

- Q.3** Identifier la grandeur conservée le long de la courbe $\mathcal{C}_1$. En justifiant votre réponse, déterminer l'allure de l'asymptote de cette courbe à basse pression.
- Q.4** Identifier la grandeur conservée le long de la courbe $\mathcal{C}_2$. Justifier qualitativement le sens de variation de cette courbe.
- Q.5** Identifier et nommer les états possibles du diazote sur la courbe $\mathcal{C}_3$.
- Q.6** Identifier la grandeur conservée le long de la courbe $\mathcal{C}_4$. On considère la transformation amenant le diazote de l'état représenté par le point M_1 à celui représenté par le point M_2 suivant le segment $[M_1 M_2]$. Décrire l'état du diazote en M .

Compresseur

La compression de l'azote s'y effectue de façon isotherme et réversible de l'état 1 jusqu'à l'état 2. Pour ce faire, les parois du compresseur sont en contact avec un thermostat qui en maintient la température constante. Celle-ci sera prise égale à celle de l'azote comprimé, soit $T_1 = 290\text{ K}$.

- Q.7** Placer les points 1 et 2 sur le diagramme de l'azote et déterminer leurs enthalpies et entropies massiques.
- Q.8** Calculer le transfert thermique fourni par le thermostat par kilogramme d'azote comprimé.
- Q.9** Calculer le travail utile massique $w_{u,C}$ reçu par l'azote dans le compresseur.

Pour les questions suivantes, on admettra que le détendeur D , le séparateur S et l'échangeur E sont parfaitement calorifugés et ne contiennent aucune pièce mécanique mobile.

Détendeur

- Q.10** Déterminer, en la justifiant, la nature de la transformation dans le détendeur D .
- Q.11** En déduire, en utilisant le diagramme, que la température T_3 dans l'état 3 doit être inférieure à une valeur $T_{3,max}$ pour que le fluide dans l'état 4 puisse être un mélange de liquide et de gaz. Toujours avec le diagramme, estimer la valeur de $T_{3,max}$.

Séparateur

Celui-ci comporte une entrée et deux sorties. En 5, on extrait l'azote liquide saturant et en 6 la vapeur d'azote sèche saturante.

- Q.12** Placer les points 5 et 6 sur le diagramme et déterminer leurs enthalpies et entropies massiques.
- Q.13** On note y la fraction massique d'azote liquide en 4 et x la fraction massique d'azote gazeux en 4. Quelle est la relation entre x et y ?
- Q.14** En appliquant un bilan enthalpique au séparateur (qui est parfaitement calorifugé et ne contient aucune partie mobile), montrer que l'on obtient la relation : $h_4 = yh_5 + (1 - y)h_6$.

Échangeur thermique

On rappelle que le débit massique d'azote dans le circuit 2 – 3 – 4 est noté D_m et celui dans le circuit 6 – 1 est noté D'_m . On note Φ la puissance échangée entre les circuits 2 – 3 et 6 – 1.

- Q.15** Exprimer le débit massique D'_m en fonction de y et de D_m .
- Q.16** Exprimer les transferts thermiques massiques q et q' reçus par le fluide respectivement dans les circuits 2 – 3 et 6 – 1. En déduire que $D_m(h_3 - h_2) + D'_m(h_1 - h_6) = 0$.
- Q.17** Déduire des deux questions précédentes une relation entre h_1 , h_2 , h_3 , h_6 et y .
- Q.18** Montrer alors que : $y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$. Faire l'application numérique.
- Q.19** Calculer les valeurs de h_3 et h_4 et placer les points 3 et 4 sur le diagramme.
- Q.20** Calculer le travail $w'_{u,C}$ fourni au niveau du compresseur par kilogramme d'azote liquide produit.

● ● ● FIN ● ● ●

Données

Constantes et conversions

Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
La minute d'arc	$1' = 1/60$

Données atomiques

Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	16,0

Données thermodynamiques et autres caractéristiques

Masses volumiques dans les conditions usuelles de températures et de pression :

eau liquide	$1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
air	$1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Capacité thermiques dans les conditions usuelles de températures et de pression (on admet que ces grandeurs ne dépendent pas de la température) :

eau liquide	$c_P = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
eau vapeur	$c_P = 1850 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
air sec	$c_P = 1005 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
air saturé en vapeur d'eau	$c_P = 1030 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau à 100°C : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Enthalpies de formation et entropies molaires standards à 298 K :

Espèce	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	130,5
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	-285,1	70,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,8	188,7
$\text{C}_{(\text{graphite})}$	0	5,7
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,6	197,6
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5	213,7

Annexe du DS 3*
(À détacher et à rendre avec la copie)

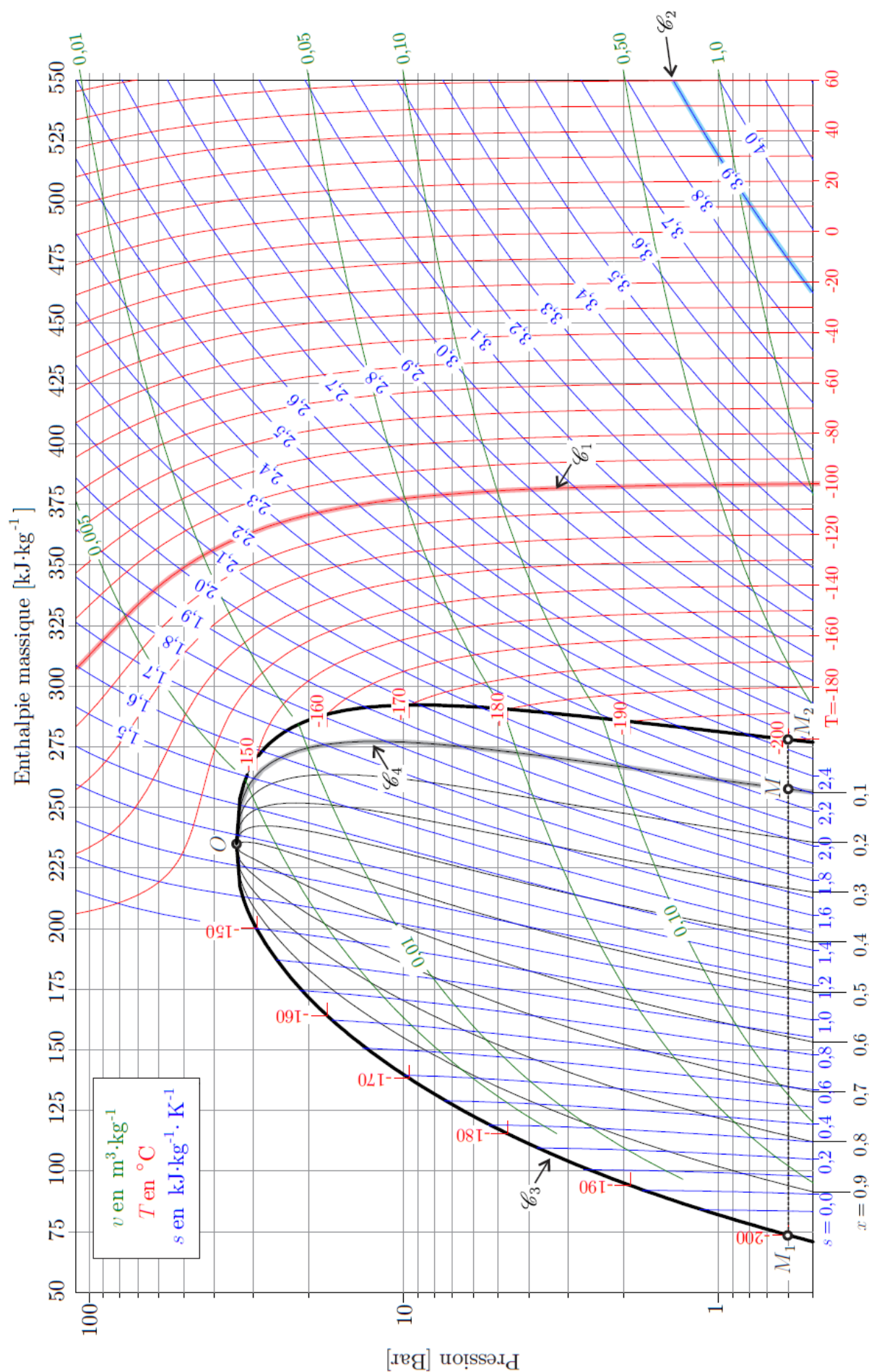


FIGURE A – Diagramme enthalpique du diazote