

**DS 3 type Centrale (4 heures)**  
***Thermodynamique, 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 :

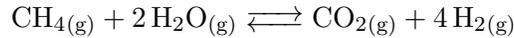
Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de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

## Exercice 1 : Production de dihydrogène

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800 °C sous une pression de 35 bar, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



**Données** (à 298 K) :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-393	0	-242	-74
$C_{pm}$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	45	27	-	-

$$pK_{A1} = pK_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3 \text{ et } pK_{A2} = pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3.$$

Dans tout le problème, les gaz sont considérés comme parfaits et forment des mélanges parfaits. Le potentiel chimique des corps purs en phase condensée est indépendant de la pression.

- Q.1** Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?
- Q.2** Calculer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre de vaporéformage. Comment s'appelle l'approximation consistant à supposer que cette grandeur ne dépend pas de la température ? On supposera cette approximation vraie dans la suite.
- Q.3** Quel est le signe de l'entropie standard de réaction associée à cet équilibre ? Justifier qualitativement.
- Q.4** En déduire qu'il existe une température minimale au-delà de laquelle un mélange constitué des quatre espèces, chacune étant à une pression partielle égale à la pression standard, évolue dans le sens de la disparition du méthane. Déterminer cette température.

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

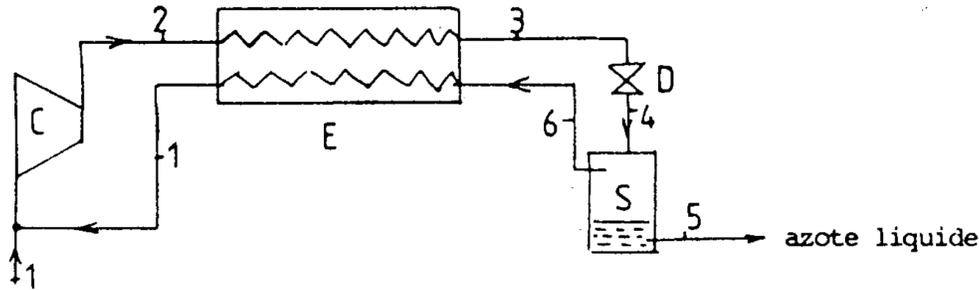
- la transformation est réalisée dans une enceinte fermée adiabatique, à pression constante de 35 bar, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stoechiométriques,
  - on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier, on suppose que les capacités thermiques molaires à pression constante sont constantes dans l'intervalle de température considéré.
- Q.5** Calculer la valeur de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses. Commenter les besoins énergétiques associés à cette réaction si on désire maintenir une température de 800 °C.
- Q.6** Quelle est l'influence d'une hausse de pression sur l'avancement de la réaction pour un système initialement à l'équilibre ? Justifier qualitativement puis par le calcul.

Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber  $\text{CO}_2(\text{g})$  par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ . On admet que lorsque le dioxyde de carbone gazeux se solubilise, il forme de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ .

- Q.7** Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
- Q.8** Quelle est la valeur du pH du système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stoechiométriques ?

## 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 ( $P_1 = 1,0$  bar et  $T_1 = 290$  K) pour y subir une compression isotherme qui l'amène à l'état 2 ( $P_2 = 100$  bar et  $T_2 = T_1 = 290$  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 ( $P_4 = P_5 = P_6 = P_1 = 1,0$  bar) dans le détendeur  $D$ . L'azote sortant du détendeur  $D$  est un mélange de gaz et de liquide.
- Le liquide 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.

On note  $D_m$  le débit massique dans le circuit 2 – 3 – 4,  $D'_m$  le débit massique dans le circuit 6 – 1 et  $D_\ell$  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 :

- Q.3** Identifier la grandeur conservée le long de la courbe  $C_1$ . 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  $C_2$ . Justifier qualitativement le sens de variation de cette courbe.
- Q.5** Identifier et nommer les états possibles du diazote sur la courbe  $C_3$ .
- Q.6** Identifier la grandeur conservée le long de la courbe  $C_4$ . 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  $[M_1M_2]$ . 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  $\Phi$  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.

### Exercice 3 : Effets thermiques aux jonctions lors de frottements

Lorsque deux solides  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  glissent l'un contre l'autre, les jonctions s'échauffent à cause de la dissipation d'énergie associée aux frottements. Cet exercice s'attache à quantifier cet effet.

#### I – Diffusion thermique dans un milieu semi-infini

On considère pour l'instant un solide indilatable, homogène et semi-infini, situé dans le domaine  $z \in [0, +\infty[$ , latéralement limité par un cylindre de section  $s$  et de génératrices parallèles à  $\vec{e}_z$  (Fig. 1). On note  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau dont est constitué le cylindre,  $\rho$  sa masse volumique et  $c$  sa capacité calorifique massique, quantités indépendantes de la température.

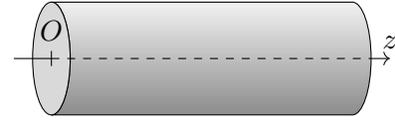


FIGURE 1 – Cylindre

Ce solide cylindrique, calorifugé latéralement, présente initialement une température uniforme  $T_0$  et va recevoir de l'énergie thermique au travers de sa surface d'équation  $z = 0$  seulement. Le rythme auquel ce transfert s'effectue sera précisé plus loin.

On analyse l'évolution de sa température  $T$  supposée ne dépendre que de  $z$  et du temps  $t$ . On note  $\theta(z, t) = T(z, t) - T_0$  l'élévation de température provoquée par l'apport thermique.

**Q.1** Montrer que l'élévation de température  $\theta(z, t)$  obéit à l'équation aux dérivées partielles

$$\rho c \frac{\partial \theta(z, t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta(z, t)}{\partial z^2} \quad (1)$$

Que devient cette équation si  $\lambda$  dépend de la température  $T$  ?

#### I.A Milieu chauffé brièvement

Dans cette partie, le solide n'est chauffé que pendant une durée extrêmement brève entre les instants  $t_0 - \delta t$  et  $t_0 = 0$ . Pendant ce très court échange, le solide reçoit la quantité de chaleur  $\delta Q_0 = j_0 s \delta t$ . Il en résulte une petite élévation de température notée  $\delta \theta(z, t)$ .

**Q.2** Que vaut  $\delta \theta(z, t)$  pour  $t < -\delta t$  et  $z \geq 0$  ?

On pose  $G(z, t) = \frac{B}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right)$  avec  $D = \frac{\lambda}{\rho c}$ .

**Q.3** Vérifier que la fonction  $\delta \theta(z, t) = G(z, t) \delta t$  est solution de l'équation aux dérivées partielles (1).

**Q.4** Exprimer la variation de l'énergie interne  $U$  du solide entre un instant  $t_1 < -\delta t$  et un instant  $t_2 > 0$ , d'une part en fonction de  $j_0$ , d'autre part en utilisant  $G(z, t)$ . En déduire l'expression de  $B$  en fonction de  $j_0$ , expression que l'on simplifiera en introduisant l'effusivité thermique  $e = \sqrt{\lambda \rho c}$ .

**Q.5** Plaçons-nous maintenant dans la situation où le très bref échange thermique  $\delta Q_0$  a lieu à un instant  $t_0 > 0$ . Exprimer  $\delta \theta(z, t)$  en distinguant deux intervalles de temps.

#### I.B Milieu chauffé continument

Le système est maintenant chauffé sans interruption à partir de l'instant initial avec une densité de flux thermique  $j_0$  fonction du temps.

**Q.6** Quelle quantité de chaleur  $\delta Q_0$  est reçue par le système entre  $t_0 - \delta t$  et  $t_0$  ? Quelle élévation de température  $\delta \theta(z, t)$  cela provoque-t-il à la cote  $z$  à un instant  $t > t_0$  ?

**Q.7** En déduire, sous la forme d'une intégrale, l'élévation de température  $\theta(z, t)$  produite par l'apport thermique ininterrompu depuis l'instant initial.

Dans le cas particulier où  $j_0$  ne dépend pas du temps, le calcul de l'intégrale précédente, non demandé, conduit à la relation suivante :

$$\theta(z, t) = \frac{2j_0\sqrt{t}}{e\sqrt{\pi}} f\left(\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}t}}\right) \quad (2)$$

où  $f$  est une fonction dont le graphe est fourni sur la Fig. 2.

**Q.8** Exprimer l'élévation de température  $\theta(0, t) = T(0, t) - T_0$  de l'interface  $z = 0$ . La profondeur  $\delta$ , caractéristique de l'échauffement à un instant  $t$  est définie par  $\theta(\delta, t) = \frac{1}{2}\theta(0, t)$ . En donner une expression approchée.

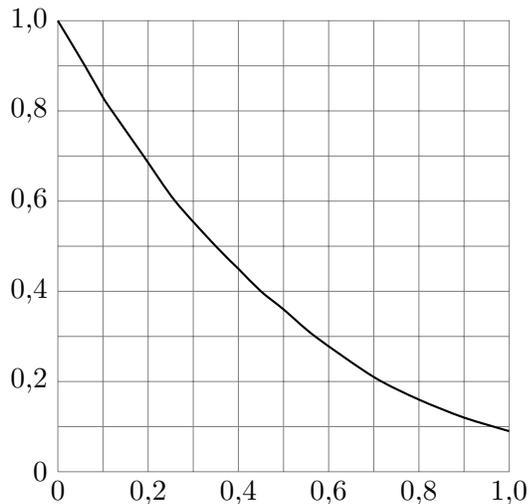


FIGURE 2 – Graphe de la fonction  $f$

## II – Production d'énergie thermique par frottements

On étudie dorénavant la situation où deux cylindres  $\mathcal{C}_1$  et  $\mathcal{C}_2$  identiques au précédent, occupant respectivement les régions  $z > 0$  et  $z < 0$ , s'échauffent à cause des frottements sur leur interface  $z = 0$ . On note  $s$  l'aire de cette interface,  $\Phi_1 = j_1 s$  et  $\Phi_2 = j_2 s$  les flux thermiques reçus par chacun d'eux.

Pour simplifier, on suppose que  $\mathcal{C}_1$  glisse sur  $\mathcal{C}_2$  immobile et que les deux solides n'échangent d'énergie que l'un avec l'autre, leur ensemble étant isolé thermodynamiquement du reste de l'univers. Soit  $p_s$  la puissance surfacique négative des forces de frottement exercées par  $\mathcal{C}_2$  sur  $\mathcal{C}_1$ .

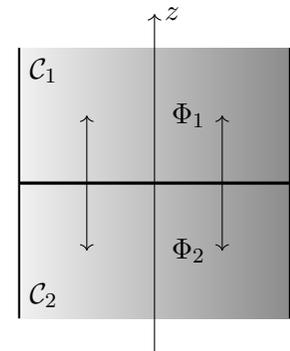


FIGURE 3 – Deux solides en contact

**Q.9** On note  $\mathcal{E}_i = U_i + E_{ci}$  avec  $i \in \{1, 2\}$  l'énergie totale du cylindre  $\mathcal{C}_i$ , composée de ses énergies interne et cinétique. Appliquer le premier principe de la thermodynamique à chacun des deux solides entre deux instants séparés de  $dt$ .

**Q.10** Appliquer le premier principe à l'ensemble des deux solides.

**Q.11** En déduire une relation entre  $p_s$ ,  $j_1$  et  $j_2$ .

### III – Application aux jonctions

Le modèle développé dans les questions précédentes permet d'estimer l'échauffement des jonctions lorsque  $\mathcal{C}_1$  glisse sur  $\mathcal{C}_2$  à la vitesse  $v$ . Dans ce cas, on note  $\tau_c$  la force tangentielle par unité de surface exercée par  $\mathcal{C}_2$  sur  $\mathcal{C}_1$ . La puissance surfacique correspondante s'exprime par  $p_s = -\tau_c v$ .

**Q.12** Quand  $\mathcal{C}_1$  et  $\mathcal{C}_2$  sont formés du même matériau avec le même état de surface, donner l'expression de  $j_1$  et de  $j_2$  en fonction de  $p_s$ .

**Q.13** Les jonctions ont un diamètre de l'ordre de 0,1 mm. Quelle est la durée  $\tau$  du contact si  $v = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ?

Pour estimer les effets thermiques au niveau des jonctions, on utilise les résultats de I.B à l'instant  $t = \tau$ .

**Q.14** Comparer quantitativement les propriétés de l'acier, du granit et du Téflon en calculant l'élévation de température de l'interface et la profondeur  $\delta$  à la fin du contact.

**Q.15** Analyser la pertinence de l'approximation qui consiste à supposer les deux milieux semi-infinis pour étudier la diffusion thermique dans chaque jonction.

#### Données numériques :

Matériau	$\rho$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$c$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$\lambda$ ( $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\tau_c$ (Pa)
acier	$7,9 \times 10^3$	$4,5 \times 10^2$	75	$2 \times 10^8$
granit	$2,7 \times 10^3$	$8,0 \times 10^2$	2,2	$2 \times 10^8$
Téflon	$2,2 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	2,3	$2 \times 10^6$
cuivre	$9,0 \times 10^3$	$3,9 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	–
chêne	$8,0 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	0,2	–
glace	$9,2 \times 10^2$	$2,1 \times 10^3$	2,3	–

#### Formulaire :

##### Intégrales connues :

$$\int_0^\infty e^{-u^2} du = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad ; \quad \int_0^\infty u e^{-\alpha u} du = \frac{1}{\alpha^2} \quad ; \quad \int_0^\infty u^{3/2} e^{-\alpha u} du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4\alpha^{5/2}}$$

##### Analyse vectorielle :

$$\text{div}(\alpha \vec{A}) = \alpha \text{div}(\vec{A}) + \vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\alpha)$$

$$\text{En coordonnées cylindriques : } \text{div} \vec{A}(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial(r A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}.$$

••• FIN •••



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

