

DS n°5 CCINP - e3a
 Samedi 8 janvier 2022 – Durée 4 heures

1 Thermodynamique chimique

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

I. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE

Le di-hydrogène peut être produit à partir d'un hydrocarbure très courant : le méthane. L'équation de la réaction mise en jeu est :



On donne à 298 K les grandeurs de formation :

Espèces	CO	H ₂ O	CH ₄	H ₂
$\Delta_f G^0$ en kJ.mol ⁻¹	-137,2	-228,6	-50,3	
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol ⁻¹	-110,5	-241,8	-74,4	

1. Définir la grandeur de formation $\Delta_f H^0$. Quelle est sa valeur pour $\text{H}_{2(g)}$?
2. Dans le cas général, calculer la variance de cet équilibre. Que devient cette variance en partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O ?
3. Calculer à 298 K les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ associées à cette équation - bilan. Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^0$?
4. Étudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement en di-hydrogène. On justifiera les réponses.

La réaction est réalisée à la température de 1223 K et sous une pression constante $P = 10$ bar. Dans toute la suite, on se placera dans l'approximation d'Ellingham : ΔH^0 et ΔS^0 indépendantes de la température.

5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K^0 à 1223 K.
6. On part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O : n_0 moles de CH_4 et n_0 moles de H_2O . Le taux de conversion α du méthane est la proportion de méthane transformé à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_{\text{eq}}(\text{CH}_4)}{n_0}$$

Établir la relation entre α et la constante d'équilibre K^0 . En déduire que $\alpha \approx 0,62$.

7. Calculer les pressions partielles (toujours en partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O).

L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité d'eau dn.

8. Déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

En réalité, l'équilibre chimique précédent s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :



La pression totale demeurant égale à 10 bar, on peut considérer que cet équilibre ne modifie pas de façon sensible les quantités de matière et donc les pressions partielles en CO, H₂ et H₂O établies à la question 7. Le mélange gazeux obtenu contient alors des traces de dioxyde de carbone.

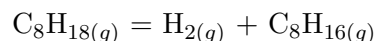
On mesure la pression partielle en CO₂ à l'équilibre : $P(\text{CO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-2}$ bar

Un problème lié aux impuretés gazeuses du mélange est que du carbone solide est susceptible de se déposer sur les parois, selon deux réactions :

- Équilibre de Boudouard : $2 \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{graphite})}$ [3] pour lequel : $\Delta_r G^0(T) = -172,5 + 0,176 T$ (kJ.mol⁻¹) ;
- Réaction directe de craquage du méthane : $\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_{(\text{graphite})} + 2 \text{H}_{2(g)}$ [4] pour laquelle : $\Delta_r G^0(T) = 74,4 - 0,081 T$ (kJ.mol⁻¹).

- Écrire, puis calculer les enthalpies libres de réaction $\Delta_r G_3$ et $\Delta_r G_4$ de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression qu'aux questions 6. et 7., en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.
- Étudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

Une autre façon de produire du di-hydrogène consiste à réaliser la déshydrogénation de l'octane en phase gazeuse :



pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température en Kelvin : $\Delta_r G^0(T) = 140 - 0,11 T$ en kJ.mol⁻¹.

- Déterminer l'entropie standard et l'enthalpie standard de réaction.
- Considérant la déshydrogénation d'une mole d'octane à la température constante de 1073 K et sous une pression P constante, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour P = 1,0 bar et pour P = 0,5 bar. L'évolution de ces quantités de matières pouvait-elle être prévue ?
- Quelle est la quantité de chaleur Q échangée avec le milieu extérieur au cours de cette réaction ?
- À partir de l'état d'équilibre obtenu pour P = 1,0 bar, on ajoute n moles de vapeur d'eau sous pression et température constantes. En raisonnant à l'aide de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, montrer que cet ajout favorise la déshydrogénation.
- À l'échelle industrielle, cette réaction est réalisée à partir d'un mélange d'eau et d'octane de sorte que le pourcentage massique en eau soit de 50%. Partant d'une mole d'octane, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour une pression totale de 1 bar et à une température de 1073 K. Conclure.

Masses molaires en g.mol⁻¹ : M(H) = 1 ; M(C) = 12 et M(O) = 16.

II. TEMPÉRATURE DE FLAMME

On étudie la réaction totale de combustion de l'acétylène C₂H_{2(g)} (réaction avec le dioxygène) en eau et dioxyde de carbone.

Espèces	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)	C ₂ H _{2(g)}	O _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol ⁻¹	-390	-240	230	0	0
C_{pm} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	40	40	40	30	30

Les gaz entrent dans le réacteur à 298 K et on introduit une mole d'acétylène avec 12,5 moles d'air (contenant 20% de O_2 et 80% de N_2).

1. Écrire la réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique de l'acétylène égal à -1.
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K
3. À l'aide d'un chemin thermodynamique que l'on explicitera, calculer la température finale après combustion complète et adiabatique sous la pression de 1 bar.

2 Solénoïde en régime lentement variable

On considère un solénoïde d'axe Oz , de longueur $b = 50$ cm, de rayon $a = 1$ cm, comportant n spires par unité de longueur, parcourues par un courant circulant dans le sens trigonométrique autour de l'axe Oz et dont l'intensité est donnée par :

$$i(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

- 1) a) Quelle est l'unité de τ ? Sachant que le solénoïde est équivalent à une inductance $L \simeq 1$ mH en série avec une résistance $R \simeq 100\Omega$, quelle est l'expression de la constante de temps de ce circuit RL ? On supposera que τ est égal à cette constante de temps. Application numérique : calculer l'ordre de grandeur de τ .
- b) Expliquer ce qu'est l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS) et quelle est la condition de sa validité. Montrer que pour un point M situé près du solénoïde, on peut utiliser l'ARQS pour le calcul du champ électromagnétique en ce point.
- c) Écrire les équations de Maxwell approchées dans le cadre de ce régime.

On rappelle que le champ magnétique créé par un solénoïde infini s'écrit :

$$\vec{B}(t) = \begin{cases} \mu_0 n i(t) \vec{u}_z & \text{dans le solénoïde} \\ \vec{0} & \text{en dehors du solénoïde} \end{cases}$$

Comme $b \gg a$, on supposera dans toute la suite que les effets de bord sont négligeables et que l'approximation du solénoïde infini convient pour étudier notre dispositif.

- 2) En utilisant les symétries du problème, montrer que le champ électrique généré est de la forme $\vec{E} = E(r, t) \vec{u}_\theta$.
- 3) Dédire de l'équation de Maxwell-Faraday sa formulation intégrale (loi de Faraday). En utilisant celle-ci sur un contour que l'on précisera, calculer $E(r, t)$:
 - a) à l'intérieur du solénoïde ;
 - b) à l'extérieur du solénoïde.
- 4) On étudie maintenant ce qui se passe à l'intérieur du solénoïde, c'est à dire pour $r < a$.
 - a) Montrer que, dans cette région de l'espace, la densité volumique d'énergie électrique u_e est négligeable devant la densité d'énergie magnétique u_m .
 - b) Calculer le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$.
 - c) Toujours pour $r < a$ que vaut la puissance volumique p_j échangée entre les porteurs mobiles et le champ électromagnétique ?

d) En déduire que l'équation locale de Poynting est bien vérifiée dans le solénoïde.

On donne, en coordonnées cylindriques :

$$\operatorname{div} \vec{a}(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial(r a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

5) On se place toujours dans la région de l'espace située dans le solénoïde ($r < a$).

- Calculer l'énergie magnétique U_m dans une portion de solénoïde de longueur h et de rayon a . En déduire l'inductance L de cette portion du solénoïde. Commenter l'expression obtenue.
- Calculer le flux du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ à travers la portion de solénoïde.
- Vérifier que le bilan global d'énergie est bien vérifié.

3 Détection de véhicules par boucle inductive

Une méthode de détection des véhicules (utilisée pour l'ouverture de barrières automatiques ou le déclenchement de feux tricolores) utilise une boucle métallique rectangulaire enterrée dans la chaussée. Lorsque le châssis d'un véhicule en acier est placé au-dessus, l'inductance de cette boucle se trouve modifiée.

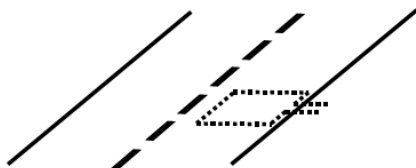


FIGURE 1 – Boucle enterrée sous la chaussée.

La boucle est composée de N spires rectangulaires identiques de largeur $D = 1,0$ m et de longueur $\ell = 3,0$ m, juxtaposées et parcourues par le même courant constant I (figure 2). Celles-ci sont réalisées avec un fil de cuivre de section $s = 1,5$ mm².

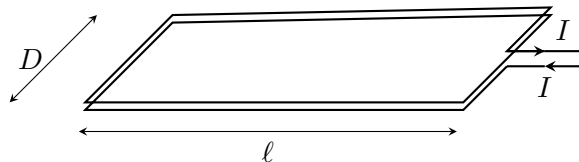
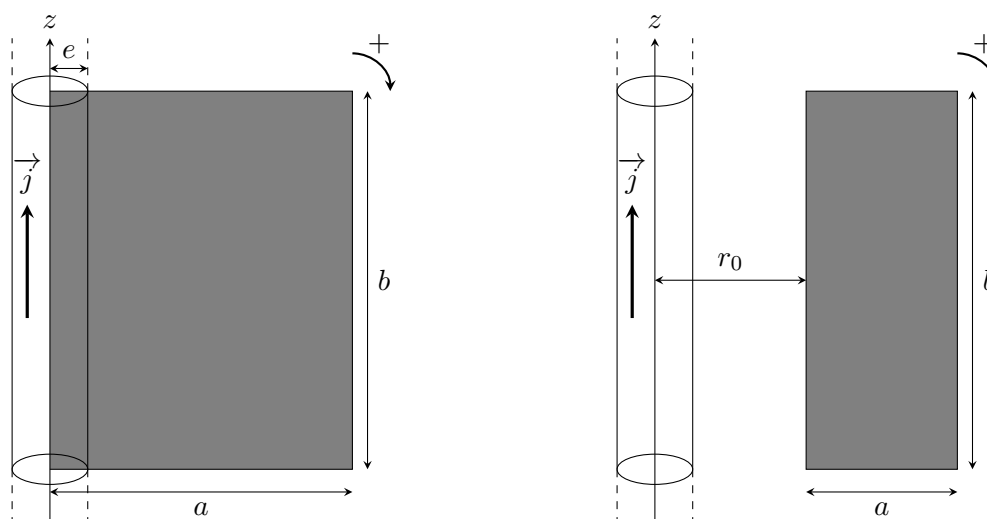


FIGURE 2 –

A. – INDUCTANCE DE LA BOUCLE

L'objectif de cette partie est de déterminer l'inductance L de cette boucle.

FIGURE 3 – Les deux configurations pour calculer le flux Φ_f .

- 1) Donner la relation entre l'inductance L d'un circuit, l'intensité I qui le traverse et le flux magnétique propre Φ_p à travers sa surface.

Considérons un fil infini d'axe Oz et de rayon e parcouru par un courant constant d'intensité I , la section du fil étant orientée selon $+\vec{e}_z$ (figure 3). Le vecteur densité de courant, noté $\vec{j}$ est supposé uniforme et stationnaire dans le fil. En coordonnées cylindriques, tout point M est repéré par ses coordonnées (r, θ, z) et on introduit la base orthonormée directe $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$.

- 2) Exprimer $\vec{j}$ en fonction de I , e et $\vec{e}_z$.
- 3) Établir, par des arguments de symétrie, la direction du champ magnétique $\vec{B}(M)$ créé en un point M . De quelle(s) coordonnée(s) la norme de $\vec{B}(M)$ dépend-elle ?
- 4) Déterminer, par un raisonnement judicieux, les expressions de $\vec{B}(M)$ en un point M situé à l'extérieur du fil ($r > e$), puis en un point M situé à l'intérieur du fil ($r < e$).
- 5) Représenter l'allure de la norme de $\vec{B}(M)$ en fonction de r , en précisant les coordonnées du (des) point(s) particulier(s).
- 6) Exprimer le flux Φ_f du champ magnétique créé par ce fil à travers la surface **orientée** grise définie sur la figure 3. L'orientation de la surface est définie par celle du contour.
 - a) Sur la figure de gauche, en fonction de μ_0 , I , a , b et e .
 - b) Sur la figure de droite, en fonction de μ_0 , I , a , b et r_0 .

Pour calculer l'inductance propre d'une boucle et afin de simplifier les calculs, les effets de bords sont négligés : on négligera donc la contribution des deux extrémités de largeur D et on supposera que les champs magnétiques créés par les fils de longueurs ℓ sont les mêmes que ceux créés par des fils infinis. On suppose que le flux magnétique à travers la surface de la boucle se détermine grâce au calcul de la question 6), dans la configuration à gauche.

- 7) Dédire des réponses précédentes, l'expression de l'inductance L_1 d'une seule spire rectangulaire en fonction de μ_0 , D , ℓ et e .

- 8) Calculer la valeur numérique de L_1 , sachant que $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$.

Les spécifications techniques d'un constructeur de tels systèmes de détection précisent que l'inductance totale de la boucle doit être comprise entre 70 et 500 μH .

- 9) Exprimer l'inductance L d'une boucle composée de N spires en fonction de N et L_1 . Calculer les valeurs minimale et maximale de N .

B. – DÉTECTION D'UN VÉHICULE

Lorsqu'un véhicule se positionne à une distance h au-dessus de la boucle, la face inférieure de son châssis est le siège de courants induits par le champ magnétique créé par la boucle. Ces courants induits produisent à leur tour un champ magnétique induit $\vec{B}_i(M)$; il est possible de montrer que celui-ci est identique à celui produit par un circuit symétrique de la boucle par rapport au plan du châssis (figure 4).

Considérons, dans un premier temps, **une** des spires rectangulaires enterrées et sa spire « miroir », orientée de la même façon. Le courant I_m traversant cette spire miroir est identique en valeur absolue à I : $|I_m| = |I|$.

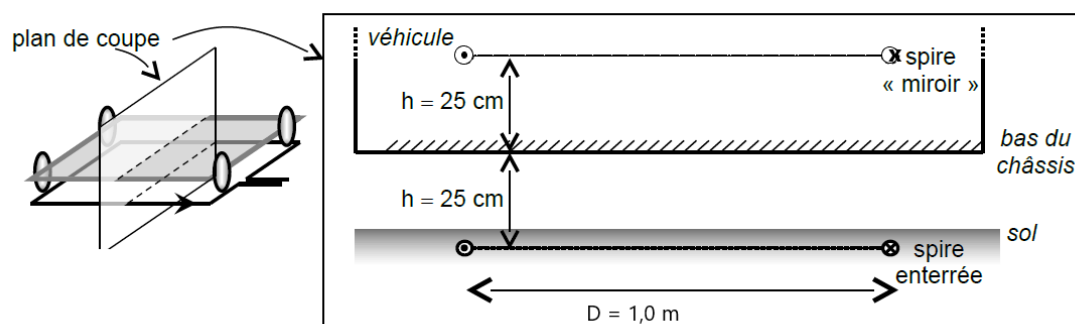


Figure 4

La carte du champ magnétique induit $\vec{B}_i(M)$ dans un plan de coupe perpendiculaire au plan de la route et au grand côté (de longueur ℓ) de la spire est représentée sur la figure 5. Ce champ magnétique $\vec{B}_i(M)$, génère à son tour un flux Φ_i à travers la spire enterrée. Le flux magnétique total à travers celle-ci devient donc $\Phi_t = \Phi_p + \Phi_i$ et on définit la nouvelle inductance L'_1 de la spire par :

$$\Phi_t = L'_1 i$$

- 1) Quelle est l'expression de I_m en fonction de I (sans valeur absolue) pour que la loi de Lenz soit vérifiée ? Reproduire sur votre copie les spires et l'allure de la carte de champ magnétique puis compléter l'orientation des lignes de champ.

Afin de simplifier les calculs, la spire est à nouveau assimilée à deux fils infinis parallèles ($\ell \gg D$). Les effets de bords seront donc négligés et seules les contributions des deux côtés de longueur ℓ seront prises en compte. Le champ magnétique qu'ils créent sera assimilé à celui de deux fils infinis parallèles espacés de D .

- 2) Calculer les valeurs numériques de la norme de $\vec{B}_i(M)$ en O , A et B , lorsque $I = 1\text{A}$, en utilisant la figure 5 et son échelle, pour déterminer les distances nécessaires.
- 3) Quelle propriété vérifie le flux du champ magnétique le long d'un tube de champ ? La démontrer soigneusement, à l'aide d'un schéma explicatif.

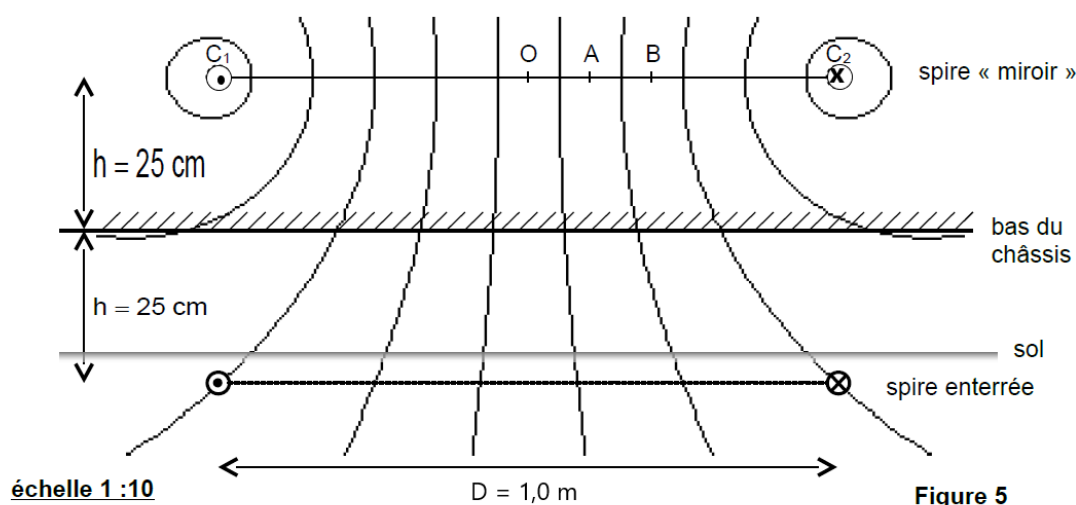


Figure 5

- 4) En déduire une estimation de la valeur numérique du flux magnétique Φ_i créé par $\vec{B}_i(M)$ à travers la spire enterrée. On s'appuiera sur le calcul du flux magnétique de la question 6), dans la configuration à droite.
- 5) Déterminer la variation relative $\Delta L_1/L_1$ de l'inductance d'une spire. En déduire la variation relative $\Delta L/L$ de l'inductance de l'ensemble de la boucle lors du passage d'un véhicule. Commenter l'ordre de grandeur des résultats obtenus.

Afin de détecter cette variation d'inductance, la boucle inductive est branchée en parallèle avec un condensateur de capacité C (figure 6). Celle-ci ne se comporte pas comme une inductance pure et présente une résistance r due à la résistivité du fil qui la constitue.

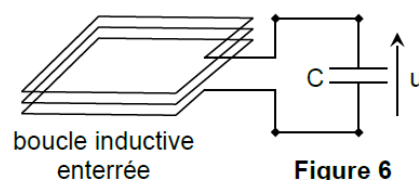


Figure 6

Données : $L = 100 \mu\text{H}$, $N = 3$, $\ell = 3,0 \text{ m}$,
 $D = 1,0 \text{ m}$ et $s = 1,5 \text{ mm}^2$.

- 6) Rappeler l'expression de la résistance d'un barreau conducteur de longueur ℓ et de section s , constitué d'un métal de conductivité γ . En déduire la valeur numérique de la résistance r de la boucle sachant que $\gamma_{\text{cuivre}} = 6,0 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Dans toute la suite du problème, la boucle est modélisée par une bobine idéale d'inductance L (en l'absence de véhicule) en série avec une résistance r . Le dispositif décrit sur la figure 6 peut donc être modélisé par le circuit de la figure 7, ci-contre.

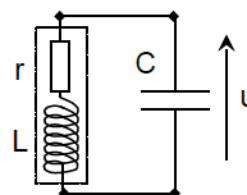


Figure 7

- 7) Établir l'équation différentielle vérifiée par la tension u . En déduire le facteur de qualité Q et la fréquence propre f_0 du circuit.
- 8) Le facteur de qualité peut-il être amélioré en augmentant le nombre de spires N ?

Cette fréquence est ensuite mesurée par un fréquencesmètre électronique qui délivre une tension proportionnelle à f_0 et permet de déterminer ses variations; un signal de commande est produit lorsque celles-ci dépassent un seuil fixé.

Le constructeur précise que la valeur de f_0 doit être comprise entre 10 kHz et 90 kHz et que le seuil de détection de la variation relative de fréquence peut être réglé entre 0,1 % et 10 %.

- 9) Calculer la gamme de valeurs dans laquelle la capacité C doit être choisie. Commenter.
- 10) Exprimer la variation relative de la fréquence d'oscillation $\Delta f_0/f_0$ en fonction de celle de l'inductance de la boucle $\Delta L/L$. Lorsqu'un véhicule se place au dessus de la boucle inductive, f_0 diminue-t-elle ou augmente-t-elle? La valeur de $\Delta L/L$ calculée à la question 5) donne-t-elle lieu à une variation de fréquence compatible avec les spécifications du constructeur? Commenter ce résultat.