

DS n°5bis Centrale - Mines
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 :

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

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.

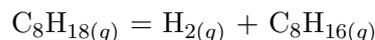
On mesure la pression partielle en CO₂ à l'équilibre : $P(\text{CO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-2}$ bar

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 O₂ et 80% de N₂).

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) Dédurre 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 ($r < a$).

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.

b) Calculer le flux du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ à travers la portion de solénoïde.

c) Vérifier que le bilan global d'énergie est bien vérifié.

3 Chauffage par induction

Formulaire en coordonnées cylindriques :

$$\operatorname{div} \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial(r A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

$$\vec{\operatorname{rot}} \vec{A} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \left(\frac{\partial(r A_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_z$$

$$\Delta V = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

$$\Delta \vec{A} = \left[\Delta A_r - \frac{1}{r^2} \left(A_r + 2 \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} \right) \right] \vec{u}_r + \left[\Delta A_\theta - \frac{1}{r^2} \left(A_\theta + 2 \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \right] \vec{u}_\theta + \Delta A_z \vec{u}_z$$

Le problème traite du thème général du chauffage par induction et concerne l'étude électromagnétique d'un dispositif à symétrie de révolution (qui a un rôle industriel très important). Le chauffage par induction se caractérise et se distingue des autres techniques électro-thermiques par sa capacité à injecter sans contact de l'énergie thermique dans les matériaux conducteurs de l'électricité. Les premières idées théoriques datent des années 1890, elles sont dues à Heaviside et Steinmetz en particulier.

Dans tout le problème, c représente la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique dans le vide. Toutes les données numériques et les formules sont regroupées en début d'énoncé.

Données numériques :

$$f = 100 \text{ kHz}, L = 10 \text{ cm}, a = 2 \text{ cm}, N = 100 \text{ spires.m}^{-1}, P = 100 \text{ kW}, \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}, \gamma = 10^7 \text{ S.m}^{-1}.$$

Partie I : équations de Maxwell dans un métal

I.1. Écrire les équations de Maxwell écrites à partir des champs \vec{E} et \vec{B} dans un métal caractérisé par les constantes ϵ_0 et μ_0 . On notera $\rho(M, t)$ la densité volumique de charges électriques et $\vec{j}(M, t)$ le vecteur densité volumique de courant électrique.

Dans toute la suite du problème, on suppose que le métal est un conducteur ohmique à l'intérieur duquel la loi d'Ohm locale $\vec{j}(M, t) = \gamma \vec{E}(M, t)$ est vérifiée en tout point.

I.2. Établir, à partir de ces équations de Maxwell, l'équation locale de conservation de la charge électrique.

I.3. En déduire une équation différentielle vérifiée au point M par la densité volumique de charge $\rho(M, t)$ dans le métal dans laquelle apparaît ε_0 et γ . Résoudre cette équation en supposant qu'à l'instant initial $\rho(M, t = 0) = \rho_0$ et représenter le graphe correspondant. Application numérique : calculer la constante de temps τ mise en évidence dans cette équation. Conclure.

Dans toute la suite du problème, le conducteur métallique sera supposé localement neutre, soit pour tout M , $\rho(M, t) = 0$.

I.4. On suppose que le champ électrique dans le métal possède une dépendance temporelle sinusoïdale, de la forme : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t + \varphi)$ où \vec{E}_0 est un vecteur constant. Pour quelle gamme de fréquences f les courants de déplacement dans le métal valent moins de un pour cent des courants de conduction ?

Cette condition restera vérifiée dans la suite du problème et on supposera que l'équation de Maxwell-Ampère peut s'écrire :

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \gamma \vec{E}$$

Partie II : chauffage d'un cylindre métallique par induction

Le chauffage d'un cylindre métallique est obtenu en plaçant celui-ci au centre d'un inducteur à symétrie de révolution (solénoïde considéré comme infini, à spires jointives et comportant N spires par mètre), parcouru par un courant alternatif sinusoïdal de pulsation ω et d'amplitude I_0 : $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$. La longueur L du cylindre (identique à celle de l'inducteur) est suffisamment grande devant son rayon a pour être considérée comme infinie. Le système de coordonnées cylindriques est utilisé et un point M est repéré par (r, θ, z) , la base locale associée étant $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$ (figures 1 et 2 en fin de problème).

II.1. À partir de l'étude des symétries, montrer que le champ magnétique \vec{B} ne peut avoir de composantes que sur \vec{u}_r et sur \vec{u}_z .

Dans la suite, $\vec{B} = \underline{B}_r(r) \exp(i\omega t) \vec{u}_r + \underline{B}_z(r) \exp(i\omega t) \vec{u}_z$ représentera le champ magnétique complexe. De même le vecteur densité de courant s'écrira : $\vec{j} = \underline{j}_r(r) \exp(i\omega t) \vec{u}_r + \underline{j}_\theta(r) \exp(i\omega t) \vec{u}_\theta + \underline{j}_z(r) \exp(i\omega t) \vec{u}_z$. (i est le nombre complexe imaginaire pur, de module 1 et d'argument $\pi/2$). On suppose que les composantes ne dépendent que de r .

II.2. Montrer à partir des équations de Maxwell que :

$$\Delta \vec{B} - \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0}$$

En déduire les deux équations différentielles suivantes, relatives aux composantes \underline{B}_r et \underline{B}_z :

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d[r \underline{B}_r]}{dr} \right) = \frac{2i}{\delta^2} \underline{B}_r \\ \frac{d^2 \underline{B}_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d \underline{B}_z}{dr} = \frac{2i}{\delta^2} \underline{B}_z \end{cases}$$

avec $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \gamma \omega}}$. À quoi est homogène cette grandeur δ ?

II.4. À partir de l'équation de Maxwell-Thomson (Maxwell-Flux), montrer que $r\underline{B}_r$ est constant. En déduire que la composante \underline{B}_r est nulle.

II.5. Montrer alors que les lignes de courant de conduction sont des cercles d'axe zz' . Exprimer la densité de courant \vec{j} au point M en fonction d'une dérivée à préciser.

Dans le cas des basses fréquences δ devient important et il est admis que la composante \underline{B}_z est bien représentée par un développement limité tel que :

$$\underline{B}_z(r) = B_0 \left[1 + \underline{\alpha}_1 \frac{r}{\delta} + \underline{\alpha}_2 \frac{r^2}{\delta^2} + \dots + \underline{\alpha}_n \frac{r^n}{\delta^n} + \dots \right]$$

ce développement étant valable lorsque $r \ll \delta$. B_0 est une constante réelle positive ($B_0 > 0$).

On admettra que cette expression de $\underline{B}_z(r)$ est solution de l'équation de la question **II.2.** si et seulement si les coefficients complexes $\underline{\alpha}_n$ vérifient :

$$\underline{\alpha}_1 = 0 \quad \text{et} \quad \forall n \geq 2, \quad \underline{\alpha}_n = \frac{2i}{n^2} \underline{\alpha}_{n-2}$$

en convenant que $\underline{\alpha}_0 = 1$.

II.6.a Préciser les expressions de $\underline{\alpha}_2$, $\underline{\alpha}_3$ et $\underline{\alpha}_4$.

II.6.b À quelle condition sur la fréquence, peut-on écrire $\underline{B}_z \approx B_0 \left(1 + \underline{\alpha}_1 \frac{r}{\delta} + \underline{\alpha}_2 \frac{r^2}{\delta^2} \right)$, les autres termes étant considérés comme négligeables ? Application numérique : calculer la fréquence maximale f_M mise en évidence.

II.6.c Donner alors une approximation de \vec{j} au premier ordre en r sous la forme $\vec{j} = \underline{j}_\theta(r) \exp(i\omega t)$. Préciser l'expression de $\underline{j}_\theta(r)$.

II.6.d Calculer la densité volumique puissance moyenne¹ $\langle p_v \rangle (r) = \langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle$ dissipée par effet Joule. En déduire la puissance moyenne P dissipée dans le cylindre de longueur L . Tracer cette puissance moyenne en fonction de la fréquence pour $10^{-5}f_M < f < 10^{-2}f_M$ (tracé de $\log_{10}(P)$ en fonction de $\log_{10}(f)$).

Dans le cas des fréquences élevées le courant est localisé au voisinage de la surface du cylindre et décroît exponentiellement en s'en éloignant. Au centre du cylindre, le champ est alors pratiquement nul et la région intéressante est donc loin de l'axe, près de la surface.

II.7 Justifier que pour $r \gg \delta$, l'équation différentielle vérifiée par \underline{B}_z se réduit à :

$$\frac{d^2 \underline{B}_z}{dr^2} = \frac{2i}{\delta^2} \underline{B}_z$$

Une solution approchée de cette équation peut s'écrire :

$$\underline{B}_z(r) = \underline{B}_1 \exp\left(\frac{r-a}{\delta}\right) \exp\left(i \frac{r-a}{\delta}\right)$$

1. Attention, pour calculer p_v il faut utiliser les parties réelles de \vec{E} et \vec{j} et jamais les représentations complexes.

où \underline{B}_1 est une constante complexe que l'on va chercher à déterminer.

II.8.a On modélise la distribution de courant formée par les spires circulaires de rayon a par une densité surfacique de courant $\vec{j}_S = j_S \vec{u}_\theta$ localisée sur la surface du cylindre de rayon a . Montrer que, pour que les deux distributions soient équivalentes, il faut que :

$$j_S = Ni(t) = NI_0 \cos(\omega t)$$

On rappelle la relation de passage du champ magnétique entre deux milieux 1 et 2 séparés par une surface S sur laquelle existe une densité surfacique de courants \vec{j}_S . Dans la notation ci-dessous : M est un point de S , M^- et M^+ sont deux points pratiquement confondus avec M et situé respectivement dans le milieu 1 et dans le milieu 2 :

$$\vec{B}(M^+) - \vec{B}(M^-) = \mu_0 \vec{j}_S(M) \wedge \vec{n}_{12}$$

où \vec{n}_{12} est le vecteur unitaire normal à S en M et qui est dirigé du milieu 1 vers le milieu 2.

II.8.b On introduit le vecteur complexe $\vec{j}_S = NI_0 \exp(i\omega t) \vec{u}_\theta$ et on admet que $\vec{B} = \vec{0}$ si $r > a$. Écrire la relation de passage du champ magnétique de part et d'autre de la surface cylindrique $r = a$. En déduire la relation entre \underline{B}_1 , N et I_0 .

II.8.c Donner alors \vec{j} .

II.8.d Calculer la puissance moyenne P dissipée par effet Joule par le cylindre. Tracer cette puissance moyenne en fonction de la fréquence pour $10^2 f_M < f < 10^5 f_M$ (tracé de $\log_{10} P$, en fonction de $\log_{10} f$).

Application numérique : quel courant I_0 faut-il choisir pour avoir une puissance P dissipée dans le cylindre ?

