

THERMODYNAMIQUE - CHIMIE

Option T
(Durée 4 heures)

L'épreuve comprend une partie Thermodynamique et une partie Chimie que les candidats devront obligatoirement traiter sur des copies séparées convenablement repérées.

THERMODYNAMIQUE

Cette partie de l'épreuve comprend deux exercices indépendants à traiter dans un ordre laissé au choix du candidat.

I

Un ensemble moteur destiné à un véhicule automobile est représenté schématiquement Figure 1. On admet que le fluide qui circule dans l'installation est de l'air assimilable à un gaz parfait dont les caractéristiques thermiques sont les suivantes:

- Capacité thermique massique à pression constante: $c_p = 1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant: $\gamma = 1,4$.

Le débit masse q_m de l'air est égal à $0,9 \text{ kg.s}^{-1}$.

L'installation comporte les éléments décrits ci-dessous.

a) Un turbocompresseur TC de caractéristiques suivantes:

- Rendement mécanique: $\eta_m = 0,95$
- Température d'aspiration de l'air : $t_1 = 10^\circ\text{C}$
- Pression d'aspiration de l'air: $p_1 = 1 \text{ bar}$
- Rapport de compression : $(p_2 / p_1) = 4$
- Compression de p_1 à p_2 : adiabatique
- Rendement indiqué de la compression par rapport à l'isentropique: $\eta_{sc} = 0,9$

$$\eta_{sc} = \frac{W_{i12'}}{W_{i12}}$$

W_{i12} : travail indiqué de la compression réelle.

$W_{i12'}$: travail indiqué d'une compression isentropique fictive entre l'état 1 et la pression P_2 .

L'indice 2' désigne l'état final atteint.

b) Une turbine TU de caractéristiques suivantes:

- Rendement mécanique: $\eta_m = 0,95$
- Température d'admission de l'air: $t_4 = 927^\circ\text{C}$

- Détente de p_4 à p_5 : adiabatique
- Rendement indiqué de la détente par rapport à l'isentropique: $\eta_{ST} = 0,81$

$$\eta_{ST} = \frac{W_{i45}}{W_{i45'}}$$

W_{i45} : travail indiqué de la détente réelle.

$W_{i45'}$: travail indiqué d'une détente isentropique fictive entre l'état 4 et la pression p_5 .

L'indice 5' désigne l'état final atteint.

La turbine entraîne le turbocompresseur et la transmission du véhicule.

c) Un échangeur adiabatique E d'efficacité ε égale à 0,74.

L'efficacité est définie par le rapport:

$$\varepsilon = \frac{t_3 - t_2}{t_5 - t_2}$$

d) Une chambre de combustion CH de caractéristiques suivantes:

- Parois : adiabatiques
- Combustion : isobare
- Rendement de combustion: $\eta_C = 0,97$

$$\eta_C = (\text{Quantité de chaleur reçue par le fluide}) / (\text{Quantité de chaleur fournie par le combustible})$$

On néglige:

- les pertes de charge, d'où $p_2 = p_3 = p_4$ et $p_5 = p_6 = p_1$
- les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle,
- les variations de température dans les canalisations reliant les divers éléments,
- les variations de débit dues au combustible injecté.

1- Calculer la température t_2 du gaz à la sortie du turbocompresseur ainsi que la puissance P_C fournie à l'arbre du compresseur.

2- Calculer la température t_5 du gaz à la sortie de la turbine et la puissance P_T disponible sur l'arbre de la turbine. En déduire la puissance utile P_u reçue par la transmission du véhicule.

3- Calculer la température t_3 du gaz à l'entrée de la chambre de combustion, le rendement global η_t de l'installation et le débit masse horaire q_h du combustible dont le pouvoir calorifique est égal à 4.10^4 kJ.kg⁻¹.

4- Calculer la température t_6 à la sortie de l'échangeur E.

5- Calculer les entropies massiques s en $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les états 1 - 2 - 3 - 4 - 5 et 6 du fluide en prenant $s = 0$ pour l'état 1. Représenter le cycle d'évolution du fluide dans le diagramme entropique, en choisissant des échelles convenables sur les deux axes.

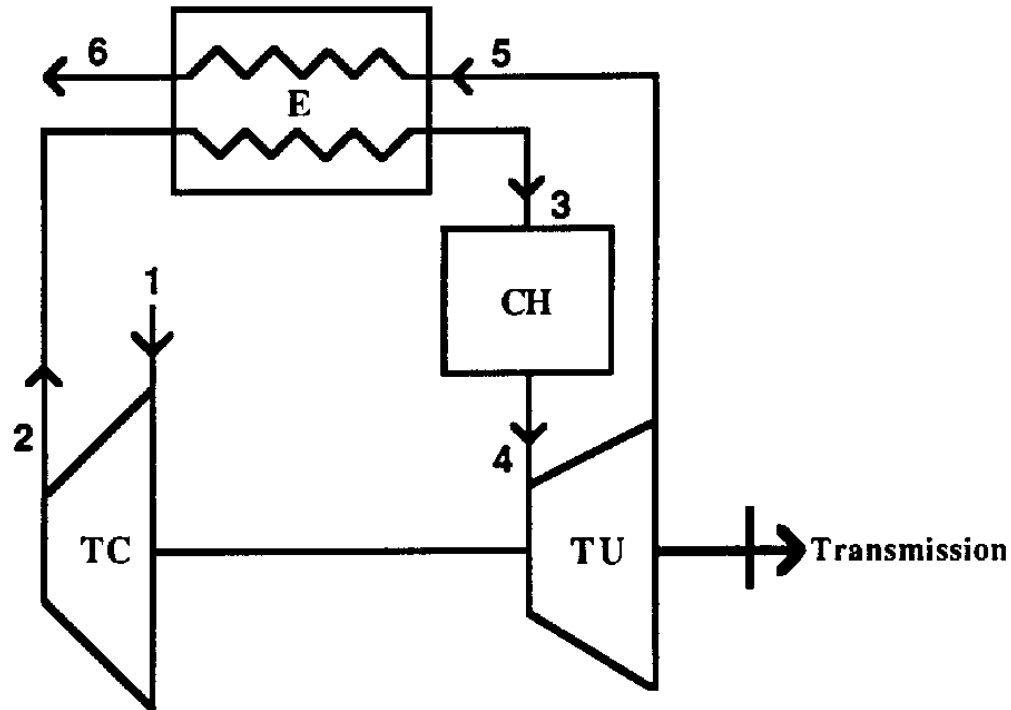


Figure 1.

II

Une unité de dessalement de l'eau de mer destinée à l'alimentation en eau potable des membres de l'expédition française en Terre Adélie est schématiquement représentée Figure 2.

Son fonctionnement **en régime permanent** peut être décrit comme suit.

L'eau de mer entre en A dans un récupérateur RC où elle est réchauffée par la saumure chaude extraite en H de l'évaporateur E2.

Elle traverse ensuite successivement les condenseurs C2 et C1. Elle entre en D dans l'échangeur principal EP où elle reçoit de la chaleur fournie par une source externe constituée par l'eau de refroidissement des moteurs Diesel de la centrale électrique de la base.

L'eau de mer ainsi préchauffée est introduite au point E dans l'évaporateur E1 où elle est soumise au vide correspondant à la température d'extraction, soit 50°C . Une évaporation partielle a lieu et la vapeur produite se condense dans le condenseur C1, produisant ainsi de l'eau distillée qui est extraite en continu en K.

La saumure restante entre en F dans l'évaporateur E2 où règne un vide correspondant à la température d'extraction de 40°C. Une nouvelle évaporation partielle a lieu et la vapeur se condense dans le condenseur C2, produisant de nouveau de l'eau distillée qui est également extraite en continu en L.

Les températures suivantes sont données aux points correspondants de la Figure 2:

$$t_A = 2^\circ\text{C} \quad ; \quad t_B = 26,5^\circ\text{C} \quad ; \quad t_E = 60^\circ\text{C} \quad ; \quad t_F = t_G = 50^\circ\text{C} \quad ; \quad t_H = t_I = 40^\circ\text{C}$$

- Enthalpies massiques de la vapeur d'eau saturée:

$$\text{à } 50^\circ\text{C} \quad h = 2591 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad ; \quad \text{à } 40^\circ\text{C} \quad h = 2573 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Ces valeurs correspondent à $h = 0$ pour le liquide saturant à 0°C .

- Capacité thermique massique de l'eau liquide douce ou salée: $c = 4,186 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les parois de tous les éléments de l'installation sont supposées adiabatiques.

1- Calculer, pour 1 kg d'eau de mer entrant en A, les masses m_1 et m_2 d'eau distillée extraites en régime permanent des condenseurs C1 et C2 aux points K et L.

2- Calculer les températures t_J , t_C et t_D aux points correspondants de l'installation.

3- L'unité produit 2800 kg d'eau distillée par jour. Calculer la puissance thermique P_{th} fournie par l'échangeur principal.

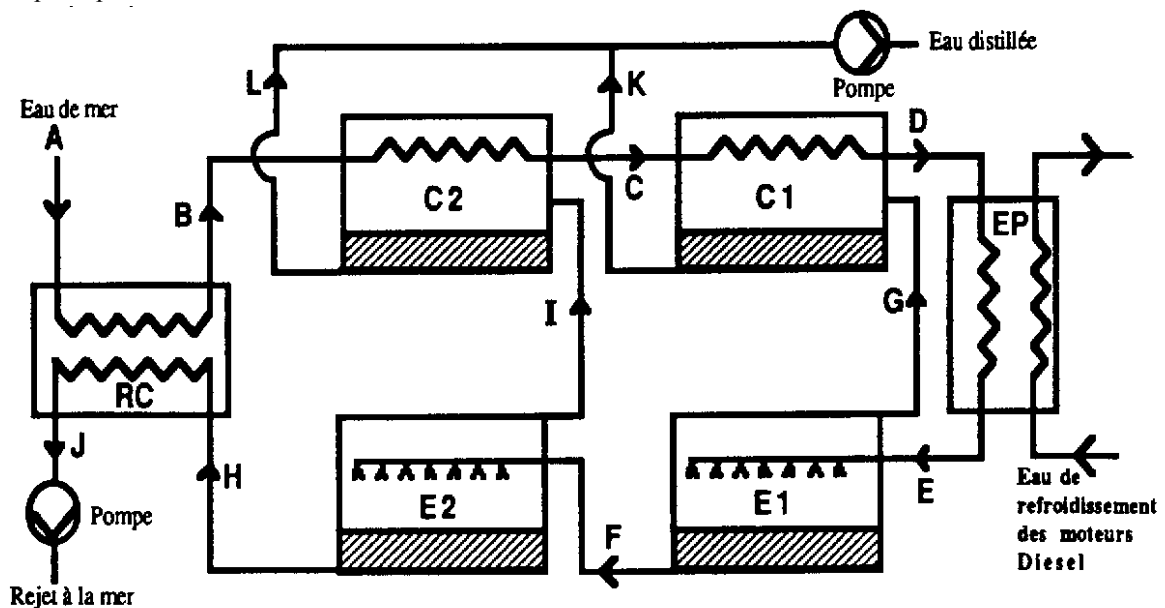


Figure 2 .

CHIMIE

Les parties A et B sont indépendantes. Elles seront traitées dans un ordre laissé au choix du candidat .

A - On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse décrit par le schéma réactionnel (1):



1- Etudier la variance du système et exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles des différentes espèces gazeuses.

2- Calculer K_p aux températures de 750K et 1500K pour l'équilibre (1).

Données :

- Enthalpies libres réactionnelles standard des équilibres homogènes en phase gazeuse décrits par les schémas réactionnels (2) et (3).



$$\Delta G^\circ (2) = - 565260 + 173,5 T$$

$$\Delta G^\circ (3) = - 493570 + 112 T$$

où les enthalpies libres sont exprimées en joules et les températures en kelvin. La pression de référence pour les espèces gazeuses est égale à 1 bar.

- Constante molaire des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3- Afin d'étudier l'évolution des systèmes gazeux constitués par des mélanges quelconques de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur d'eau, on représente leur composition en utilisant le diagramme carré décrit ci-dessous (Figure 3.) Pour un mélange constitué de:

n_{CO} moles de CO; n^{CO_2} moles de CO_2 ; n^{H_2} moles de H_2 ; $n^{\text{H}_2\text{O}}$ moles de H_2O

on définit les variables:

$$x = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \quad \text{et} \quad y = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

x et y sont les coordonnées du point représentatif de la composition du mélange étudié.

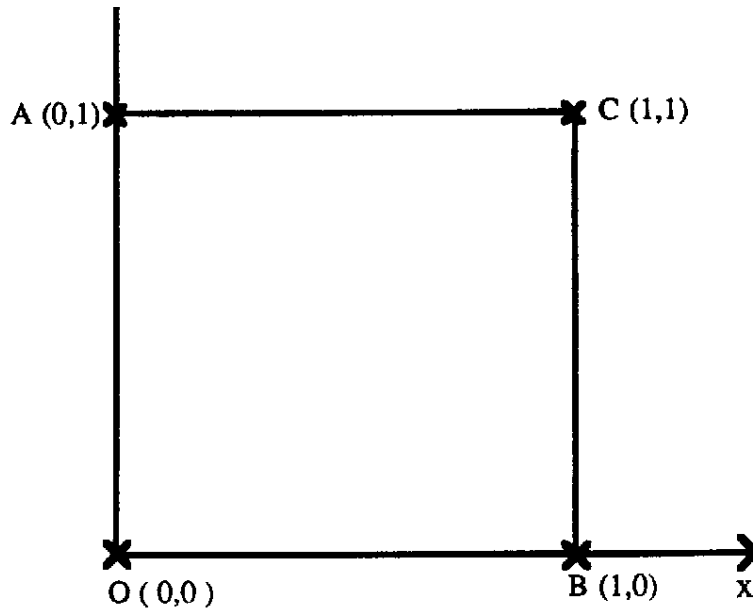


Figure 3.

3.1 Il est facile de vérifier que le point O (0,0) représente un mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en proportions quelconques. Que représentent :

- a) le point A (0,1)?
- b) le point B (1,0)?
- c) le point C (1,1)?
- d) un point appartenant au segment OA?
- e) un point appartenant au segment OB?
- f) un point appartenant au segment AC?
- g) un point appartenant au segment BC?

3.2 Exprimer K_p en fonction des valeurs de x et y à l'équilibre.

3.3 Représenter graphiquement sur le diagramme carré, le lieu des points correspondant aux divers mélanges à l'équilibre à $T = 750\text{K}$ et à $T = 1500\text{K}$. Les courbes seront tracées point par point en faisant varier x à partir de zéro par incréments de 0,1.

4- On part d'un mélange initial à la température T K contenant $(n_{\text{CO}})_0$ moles de monoxyde de carbone et $(n_{\text{H}_2\text{O}})_0$ moles d'eau.

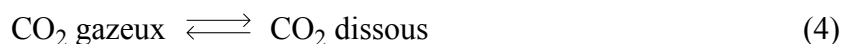
4.1 Montrer que l'évolution du système vers son état d'équilibre à la température T K est représentée, sur le diagramme carré, par une droite dont on donnera l'équation.

4.2 Application : On part à 1500K d'un mélange contenant 2 moles de CO et 1 mole de H_2O .

Représenter l'évolution du système vers l'équilibre et donner sa composition une fois cet équilibre atteint.

5- A 750K, un mélange à l'équilibre est tel que le rapport du nombre de moles d'hydrogène au nombre de moles d'eau est égal à 2. Donner le lieu des points représentant les mélanges initiaux ne contenant pas de dioxyde de carbone qui conduisent à cet état d'équilibre.

B- On considère, à la température de 298K, le système hétérogène formé par une atmosphère contenant du CO₂ gazeux en contact avec une solution aqueuse contenant du CO₂ dissous et des ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻. Les équilibres mis en jeu sont décrits de manière simplifiée par les schémas réactionnels (4) et (5). On néglige l'équilibre faisant intervenir les ions carbonate.



Pour l'équilibre (4), la concentration volumique molaire de CO₂ dissous est reliée à la pression partielle p^{CO₂} de CO₂ gazeux par la relation suivante valable à la température de 298K:

$$[\text{CO}_2] \text{ dissous} = 0.035 \cdot p^{\text{CO}_2} \text{ où } p^{\text{CO}_2} \text{ est exprimée en bars et } [\text{CO}_2] \text{ en mol.l}^{-1}.$$

La constante d'équilibre relative aux concentrations volumiques molaires de la réaction (S) sera notée K_c

1. Exprimer K_c en fonction de la pression partielle p^{CO₂} et des concentrations volumiques molaires [CO₂] dissous, [HCO₃⁻] et [H₃O⁺].

2. Afin de déterminer la valeur de K_c à la température de 298K, on construit la cellule de mesure représentée Figure 4.

La demi-cellule A contient une solution aqueuse de HCl de concentration volumique molaire 0,1 mol.l⁻¹. La demi-cellule B contient une solution aqueuse de NaHCO₃ de concentration volumique molaire 0,001 mol.l⁻¹. La solution est en équilibre avec une atmosphère gazeuse dans laquelle la pression partielle de CO₂ est égale à 0,01 bar. Les deux demi-cellules sont reliées par un pont d'électrolyte pour lequel les différences de potentiel de jonction sont négligeables.

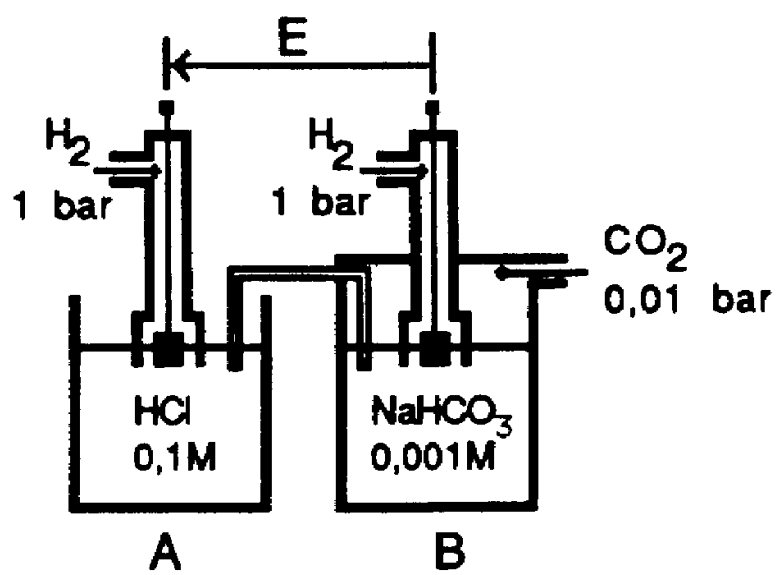


Figure 4

On mesure la différence de potentiel E entre deux électrodes à hydrogène immergées dans les deux solutions.

2.1 Exprimer E en fonction des valeurs pH_A et pH_B du pH des deux solutions.

Données: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $1 \text{ Faraday} = 96487 \text{ C}.$

2.2 A la température de 298K , on mesure $E = 350\text{mV}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_c .