❋ BANQUE FILIERE PT ❋

1997

Epreuve de Physique II-B

durée 4h

Répartition du temps conseillée : 2 heures chimie - 2 heures physique

Les sujets de thermodynamique et de chimie seront traités sur des copies séparées.

Chaque candidat doit disposer d'une feuille de papier millimétré.

Dans tout le problème, les gaz seront considérés comme parfaits.

Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.

CHIMIE

I) Le zinc en solution aqueuse

Données thermodynamiques standard à 298 K et conventions adoptées dans le problème.

Lors du tracé du diagramme E = f(pH), on considérera les espèces chimiques : Zn, Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_4^{2-}$; on confondra activité et concentration. La concentration totale du zinc sous forme d'espèces dissoutes est :

$[Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \leq 10^{-2}$ mol.l^{-1}.

$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \qquad pK_s(Zn(OH)_2) = 17.$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} \qquad pK_f(Zn(OH)_4^{2-}) = 1{,}65.$$

$E°(H^+/H_2) = 0{,}00$ V ; $E°(O_2/H_2O) = +1{,}23$ V ; $P(H_2) = P(O_2) = 1$ bar.

$E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V ; $E°(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ V ; $E°(Sn^{2+}/Sn) = -0{,}14$ V.

$\left(\dfrac{2{,}3.\,R.T}{F}\right) = 0{,}06$ Volt, à 298 K ; R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1} ; F = 96500 C.

Tournez la page S.V.P.

1) Tracé du diagramme potentiel-pH du zinc

a) Déterminez les valeurs du pH délimitant le domaine d'existence de l'espèce $Zn(OH)_2$.
b) Définir tous les couples rédox mis en jeu, et indiquez pour chaque espèce chimique le nombre d'oxydation de l'élément zinc.
c) Ecrire les demi-équations des couples rédox.
d) Qu'est-ce qu'un potentiel standard ? Est-il défini nécessairement à un pH particulier ?
- Déterminez les potentiels standard des couples $Zn(OH)_2/Zn$ et $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$, à pH nul.
- En déduire les potentiels des couples rédox définis précédemment.

e) Tracez le diagramme potentiel-pH du zinc sur papier millimétré. On utilisera l'échelle :
1 cm par unité de pH en abscisse et 5 cm par unité de potentiel, en ordonnées.

2) Utilisation du diagramme E = f(pH) du zinc

a) Superposez le diagramme de l'eau à celui du zinc. Définissez, puis déterminez sur le diagramme tracé précédemment, les zones d'immunité, de corrosion et de passivation de l'élément zinc.
b) Expliquez alors pourquoi de nombreux toits de Paris sont en zinc.
c) On envisage de protéger, par revêtement, une pièce métallique en fer travaillant en milieu humide acide :
la galvanisation (dépôt d'un film de zinc sur la pièce à protéger) est-elle préférable à l'étamage (dépôt d'un film d'étain) ? Justifiez votre réponse.
On supposera que les seules espèces métalliques oxydées sont Fe^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}.

II) Etude thermodynamique de la métallurgie du zinc

Données thermodynamiques standard, à 298 K.
a) Enthalpies et entropies standard

Composé	$Zn_{(s)}$	$Zn_{(l)}$	$Zn_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$C_{(s)}$
$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	41,63	51,25	160,99	205,15	5,69
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	6,67	130,40	0	0
Composé	$ZnO_{(s)}$	$ZnS_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$
$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	43,51	57,74	197,90	213,63	248,53
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	-350,46	-206,00	-110,54	-393,50	-296,90

On négligera les variations des enthalpie et entropie de réaction avec la température

b) Températures de fusion et d'ébullition

Composé	Zn	ZnS	ZnO
T_{fusion} (K)	692,50	1458	2248
$T_{ébullition}$ (K)	1180		

Pour les calculs, on prendra les valeurs numériques suivantes :
1 bar = 760 mm Hg ; 1 bar = 10^5 Pa.

1) Grillage de la blende

On considère la réaction suivante :

$$ZnS_{(s)} + 3/2\, O_{2(g)} \rightleftharpoons ZnO_{(s)} + SO_{2(g)} \qquad (I)$$

a) Calculez $\Delta_r G°(298\text{ K})$, $\Delta_r G$ symbolisant l'enthalpie libre de la réaction.

b) La loi de variation de la constante d'équilibre $K_1^0(T)$, avec la température, s'exprime sous la forme :

$$\mathrm{Log}_{10}[K_1^0(T)] = A/T + B.$$

- Déterminez A et B, et concluez sur la position de l'équilibre en fonction de la température.
- Cette loi est-elle *apriori* valable quelle que soit T ? Justifiez votre réponse.

2) Réduction de l'oxyde de zinc

On admet que la réduction de l'oxyde de zinc, à haute température, résulte des deux réactions simultanées suivantes :

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \qquad (II)$$

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)} \qquad (III)$$

On peut y ajouter l'équilibre éventuel :

$$Zn_{(l)} \rightleftharpoons Zn_{(g)} \qquad (IV)$$

Tournez la page S.V.P.

Dans un récipient vide placé à la température T, on dispose initialement un excès de carbone et d'oxyde de zinc.

a) Déterminez la variance du système. On distinguera deux cas. Concluez.

b) Déterminez les constantes $K_2^0(T)$ et $K_3^0(T)$ des réactions (II) et (III) à 1100 K et 1300 K.

Selon Barrow, la pression de vapeur saturante du zinc est donnée par l'expression :

$$\mathrm{Log}_{10}\, P\,(\mathrm{mm\ Hg}) = 12{,}4480 - 1{,}2742.\mathrm{Log}_{10}T - 6674{,}4.T^{-1}.$$

c) Exprimez les pressions partielles de CO et CO_2 dans le système en fonction de $K_2^0(T)$, $K_3^0(T)$ et P_{Zn}, pression partielle de zinc.

d) Déterminez les différentes pressions partielles (en bar) à l'équilibre, à 1100 K et 1300 K.

e) La température régnant au cœur d'un réacteur industriel vaut T = 1150 K. Les équilibres thermodynamiques y sont supposés établis.

- Montrez que cette donnée détermine l'état du système.
- Déterminez alors les différentes pressions partielles dans le réacteur. Sous quel état se trouve le zinc ?

Barque PT 97 II-B (Partiel)

THERMODYNAMIQUE

Ecoulement d'un gaz dans une canalisation.

L'objet de ce problème est d'étudier certains aspects de l'écoulement d'un fluide compressible dans une canalisation. Aucune connaissance de mécanique des fluides ou sur les courbes de Fanno ne sont requises pour résoudre ce problème.

I) Préliminaires.

On considère un gaz en écoulement dans une canalisation calorifugée, de révolution autour de l'axe Ox, de section droite S(x), fonction de x. On affecte à l'axe Ox le vecteur unitaire $\mathbf{e_x}$.

On suppose que :

- La canalisation est parfaitement calorifugée : l'écoulement du gaz est adiabatique.
- La canalisation est fixe.
- Le régime est stationnaire (permanent).
- L'écoulement est unidimensionnel : la vitesse du gaz est parallèle à l'axe Ox : $\mathbf{c} = c.\mathbf{e_x}$ et les variables d'état intensives du gaz ne dépendent que de x .
- On note respectivement h, s, c, μ, v, T, l'enthalpie massique, l'entropie massique, la vitesse d'écoulement, la masse volumique, le volume massique, la température en tous points d'une section droite de la canalisation.
- Le gaz a les propriétés d'un gaz parfait, dont les capacités thermiques massiques à pression constante, c_P, et à volume constant, c_v, sont constantes. On note $\gamma = \dfrac{c_p}{c_v}$.
- On néglige les variations d'énergie potentielle de pesanteur dans tout le problème.
- On note r = R / M où R est la constante universelle des gaz parfaits et M la masse molaire du gaz en écoulement.

I-1) Montrer que le débit massique q_m à travers la section d'abscisse x, orientée dans le même sens que le vecteur $\mathbf{e_x}$ est donné par : $q_m = \mu.c.S$ où c et μ sont respectivement la composante sur $\mathbf{u_x}$ de la vitesse du gaz et la masse volumique du gaz en tout point de cette section.

Quelle propriété vérifie le débit massique q_m le long de la canalisation ? (On demande de démontrer cette propriété.)

I-2) Montrer qu'une fonction de h et de c se conserve au cours de l'écoulement.

II) Tuyère simple isentropique.

On envisage une tuyère simple : il s'agit d'une canalisation calorifugée, de révolution autour de l'axe Ox, de section S diminuant progressivement jusqu'à son extrémité : le col.

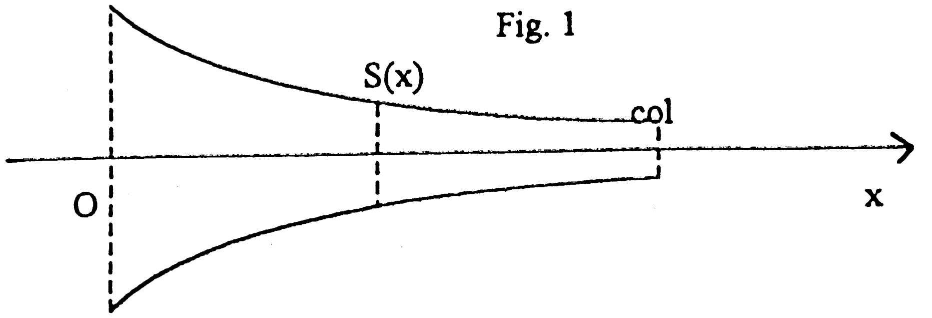
Au col, la section est minimale, (et le profil de la tuyère est parallèle à l'axe Ox) . On considère encore que l'écoulement du gaz (parfait) est quasi - unidimensionnel : la vitesse du gaz est parallèle à l'axe Ox et les variables d'état intensives du gaz ne dépendent que de x .

On admet en outre que l'écoulement est isentropique.

Les conditions à l'entrée (x = 0) sont: pression P_e, température T_e, la vitesse c_e étant nulle.

Tournez la page S.V.P.

Fig. 1



II-1) Soient c, T et P la vitesse, la température et la pression en tous points d'une section de la tuyère. Exprimer c en fonction de c_P, γ, P, T et P_e.

On définit le nombre de Mach, Ma, comme $Ma = \frac{c}{a}$ où a est la vitesse « locale » du son, c'est à dire la vitesse du son à la température T existant au niveau de la section de l'écoulement. On admettra que $a = \sqrt{\gamma.r.T}$

Exprimer Ma en fonction de γ, P et P_e.

II-2) Calculer la pression P_L au niveau du col de la tuyère si le nombre de Mach Ma y est égal à 1. Calculer alors la température T_L au niveau du col.
Calculer numériquement P_L/P_e et T_L/T_e si $\gamma = 1{,}4$.

II-3) La tuyère est reliée par son col à un réservoir ou règne une pression uniforme P_2 égale à la pression au niveau du col.

II-3-a) Exprimer la vitesse c_2 au niveau du col en fonction de c_P, γ, T_e, P_2 et P_e.
Si on admet que la pression P_2 peut devenir nulle, exprimer alors la vitesse limite c_{max} atteinte par le gaz au niveau du col. Calculer c_{max} si $T_e = 300$ K, $c_P = 1000$ kJ.K^{-1}.kg^{-1}.

II-3-b) Comment varie c_{max} avec la masse molaire M du gaz. Voyez vous une justification du choix des carburants utilisés dans les moteurs-fusées ?

II-4) On note S2 la section de la tuyère au col.
Exprimer le débit massique q_m en fonction de r, γ, T_e, P_e, S_2 et P_2.
Calculer P_2/P_e et la valeur de Ma au col si le débit y est maximal. Commenter.

III) Courbes de Fanno.

Dans cette partie du problème, on envisage dans un cas simple la construction et l'utilisation des réseaux de courbes de Fanno, au moyen desquels on peut résoudre des problèmes concrets plus complexes que celui posé dans la partie précédente.

On considère un gaz parfait en écoulement dans une canalisation parfaitement calorifugée, cylindrique, dont la génératrice est parallèle à un axe Ox horizontal auquel on affecte le vecteur unitaire e_x. Soit S l'aire constante de la section. On notera v le volume massique du fluide.

III-1) Soit q le débit massique par unité de surface : $q = \frac{q_m}{S}$. Montrer qu'en tout point de l'écoulement, $T + \frac{q^2 v^2}{2.c_p}$ garde la même valeur, que l'on notera T_C.

III-2) Exprimer l'entropie massique s(T,P).
On pose $k = s(T_0, P_0) - c_P.\ln T_0 + r.\ln P_0$, où $s(T_0, P_0)$ est l'entropie massique pour un état caractérisé par des valeurs P_0 et T_0 de la pression et de la température.

III-3) Exprimer s, fonction de T, T_c, q, c_v, k et r.

III-4) Au type d'écoulement étudié dans ce problème, on associe un réseau de courbes dans le diagramme T ,s, correspondant à une valeur donnée de T_C et des valeurs différentes du débit surfacique q. Ce sont les courbes de Fanno.
On représente sur la figure (2) l'allure dans le diagramme T,s d'une des courbes de Fanno, correspondant à des valeurs données respectives de T_C et de q ainsi que l'allure de deux isobares.

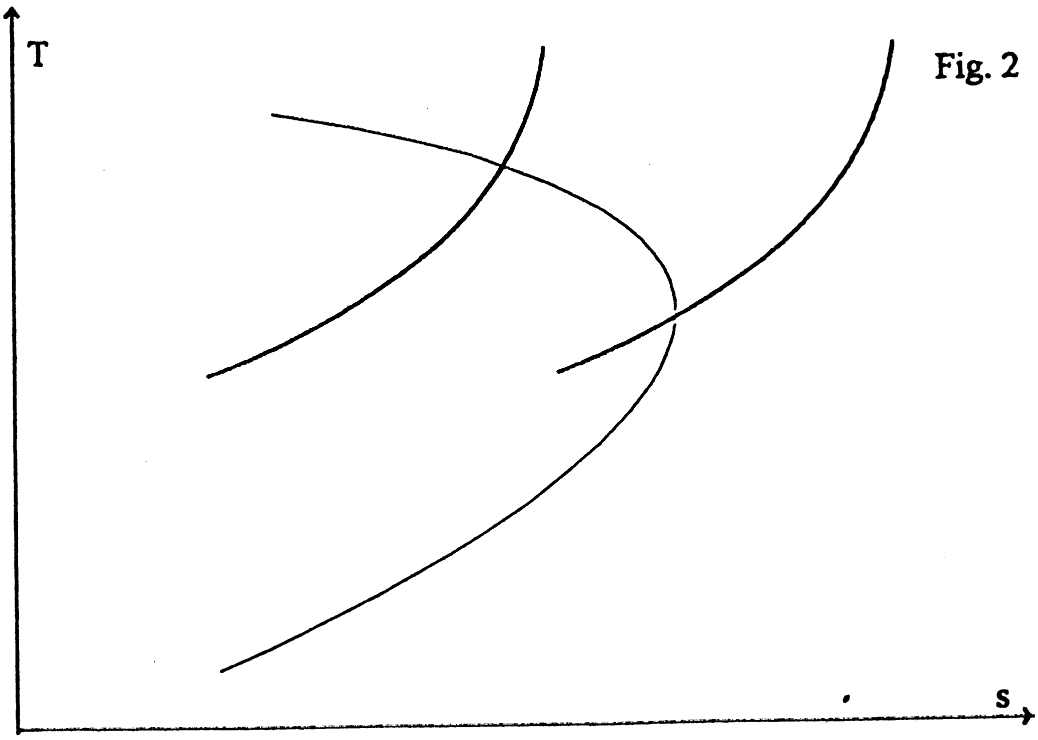


Fig. 2

Quelle est l'équation de l'asymptote supérieure de la courbe de Fanno ? Commenter.

III-5) On considère deux courbes de Fanno, correspondant à deux écoulements d'un même gaz pour lesquels T_c a même valeur et pour lesquels les débits massiques par unité de surface sont q_1 et q_2 respectivement. Montrer comment une des courbes de Fanno peut se déduire géométriquement de l'autre.

III-6) Montrer qu'une courbe de Fanno caractérisée par la donnée de T_C et q, possède une tangente verticale en un point L. Calculer la température T_L au point L en fonction de T_C et γ, et commenter le résultat obtenu. Exprimer la vitesse c_L en L, en fonction r, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ et de T_L.

Que peut-on dire de la valeur de T_L pour les écoulements caractérisés par la même valeur de T_C et des valeurs de q différentes ?

III-7) Donner l'allure du réseau des courbes de Fanno dans le diagramme T,s. Commenter.

III-8) On considère un écoulement dans une canalisation parfaitement calorifugée vérifiant les hypothèses du problème. Au niveau de la section d'entrée de la canalisation, notée section 1, la pression est P_1 , la température T_1 et la vitesse c_1. On rappelle que la section S de la canalisation est uniforme.

8-a) Montrer que ces données déterminent complètement la courbe de Fanno qui va être décrite par le fluide lors de son écoulement dans la canalisation.

8-b) On envisage un écoulement depuis la section 1 jusqu'à la section de sortie où la pression est P_2
On suppose $T_1 > T_L$. Montrer que $c_1 < c_L$. (L'écoulement est dit subsonique).

8-c) Quelle est la variable intensive du gaz qui doit nécessairement augmenter au cours de l'écoulement ?
En déduire le sens de variation des autres paramètres intensifs du gaz au cours de l'écoulement.
Si on diminue la pression P_2, montrer que la vitesse du gaz ne peut dépasser une valeur maximale. Quelle est cette valeur maximale ?

III-9) Reprendre les questions 8-b et 8-c en supposant maintenant que $T_1 < T_L$.

III-10) Commenter les résultats précédents.

III-11) Pourrait-on utiliser un réseau de courbes de Fanno pour étudier l'écoulement d'un fluide dans une canalisation calorifugée à section non constante ? Argumenter la réponse au plus en cinq lignes.