

✱ Banque filière PT ✱

Epreuve de Physique II-A

Durée 4 h

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie.

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de chimie et au problème de thermodynamique, **les barèmes des deux problèmes étant identiques**.

La composition doit **impérativement** être faite sur **deux copies séparées et numérotées séparément**.

Chaque copie (et chaque page intercalaire) doit porter l'indication "Thermodynamique" ou l'indication "Chimie".

Chaque candidat reçoit une feuille de papier millimétré au format A4, à rendre avec la copie de **Chimie**.

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

THERMODYNAMIQUE

Etude du condenseur et de la tour de refroidissement d'une centrale thermique

Le schéma de l'installation étudiée figure en page 6 .

Le condenseur de cette centrale comporte deux réseaux :

- *Réseau principal* (circuit « vapeur d'eau ») : la vapeur humide (état diphasé liquide saturé/vapeur saturante) provenant de la turbine (point 2) et les condensats provenant des réchauffeurs (point 3) sont mélangés et sortent sous forme d'eau liquide (point 4).
- *Réseau de réfrigération* (circuit « eau ») : l'eau provenant de la tour de réfrigération (point 5) permet la condensation du circuit principal et retourne à la tour (point 6).

Dans la **tour de refroidissement**, l'eau chaude provenant du condenseur (point 6) ruisselle à l'intérieur de cette tour. Elle est refroidie par l'air atmosphérique ou ambiant (chemin 7-8) circulant de bas en haut (convection naturelle). Une certaine quantité d'eau est inévitablement entraînée par l'air atmosphérique à cause de l'évaporation. Elle est compensée par une injection d'eau d'appoint (point 10). L'eau refroidie, recueillie à la base de la tour sous forme liquide (point 9), est retournée avec l'eau liquide d'appoint vers le condenseur à l'aide d'une pompe de circulation.

La pompe et la turbine sont les seules parties de l'ensemble du dispositif comportant des pièces mécaniques mobiles.

Hypothèses :

- La détente dans la turbine est supposée adiabatique réversible.
- Le condenseur est parfaitement calorifugé.
- Le régime est permanent.
- Les variations des énergies cinétique et potentielle sont négligées.
- L'influence de la pression sur l'enthalpie massique est négligée pour l'eau liquide de réfrigération.
- Le travail indiqué massique absorbé par la pompe est négligé.
- La pression de l'air dans la tour est constante.
- Le transfert thermique à travers les structures de la tour est négligé.
- L'eau liquide est un fluide incompressible.
- Les capacités thermiques massiques sont des constantes.
- L'air et la vapeur d'eau sèche sont assimilés à des gaz parfaits.

Notations et données :

h : enthalpie massique (en kJ.kg^{-1}).

x : titre massique de vapeur ; $0 < x < 1$ dans un état diphasé eau liquide/eau vapeur ; $x = 0$ pour du liquide seul ; $x = 1$ pour de la vapeur seule.

M_1 : débit massique de vapeur humide sortant de la turbine à vapeur (en kg.s^{-1}).

M_3 : débit massique de retour de condensât (en kg.s^{-1}).

M_4 : débit massique du condensât principal (eau liquide) sortant du condenseur (en kg.s^{-1}).

M_5 : débit massique d'eau de réfrigération (en kg.s^{-1}).

M_7 : débit massique d'air ambiant circulant dans la tour de refroidissement (en kg.s^{-1}).

M_v : débit massique d'eau vaporisée dans la tour de refroidissement (en kg.s^{-1}).

M_{10} : débit massique d'eau d'appoint (en kg.s^{-1}) ; ainsi $M_{10} = M_v$.

c_{pl} : capacité thermique massique isobare de l'eau liquide : $c_{pl} = 4,20 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

ρ_l : masse volumique (supposée constante) de l'eau liquide : $\rho_l = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

c_{pa} : capacité thermique massique isobare de l'air : $c_{pa} = 1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

r_a : constante massique de l'air : $r_a = 288 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

c_{pv} : capacité thermique massique isobare de la vapeur d'eau sèche : $c_{pv} = 1,86 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

r_v : constante massique de la vapeur d'eau sèche : $r_v = 461,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Etats thermodynamiques et débits massiques aux entrées et sorties de la turbine à vapeur et du condenseur :

Point	Température (°C)	Pression (bar)	Titre de vapeur	Débit massique (kg.s^{-1})
1	180°	10,027	1	930
2	45°	0,0958		930
3	45°	0,0958	0,1	
4	45°	0,0958	0	
5	25°	2,2	0	$28,5.10^3$
6	40°	1,8	0	$28,5.10^3$

Constantes thermodynamiques de l'eau à saturation :

t	T	P	h'	h''	s'	s''
°C	K	bar	kJ.kg^{-1}	kJ.kg^{-1}	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
0°	273,15	0,006108	-0,04	2501,5	-0,0002	9,1579
45°	318,15	0,0958	188,35	2583,3	0,6383	8,1661
180°	453,15	10,027	763,12	2776,3	2,1393	6,5819

Dans le tableau ci-dessus, les données sont fournies pour l'eau à saturation :

h' , s' sont relatives au liquide saturé,

h'' , s'' sont relatives à la vapeur saturante sèche.

Etats thermodynamiques pour la tour de refroidissement :

Point	5	6	7 (air)	8 (air+vapeur)	9	10
Pression (bar)	2,2	1,8	1	1	1	1
Température t (°C)	25°	40°	20°	32°	25,2°	

Question préliminaire : qu'appelle-t-on enthalpie massique de vaporisation L_{vap} (également nommée « chaleur latente » massique de vaporisation) de l'eau, à une température T . Calculer sa valeur, à $T = 318,15 \text{ K}$ soit $t = 45^\circ\text{C}$.

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA TURBINE A VAPEUR

Question 1 : préciser, sans calcul, la valeur de l'entropie massique au point 1. En déduire celles du titre massique de vapeur au point 2, puis de l'enthalpie massique au point 2.

Question 2 : calculer le travail indiqué massique de la détente, noté $w_{i,T}$. En déduire la puissance mécanique P_m fournie par la vapeur à la turbine.

SECONDE PARTIE : ETUDE DU CONDENSEUR

Question 3 :

- a . Expliquer, sans calcul, pourquoi l'eau est à l'état liquide, aux points 5 et 6.
- b . Montrer que l'entropie massique de l'eau liquide ne dépend, dans cette étude, que de T , et non de P .
- c . Justifier l'hypothèse « L'influence de la pression sur l'enthalpie massique est négligée pour l'eau liquide de réfrigération ». Pour ce faire, on rappellera l'expression simplifiée de l'enthalpie massique d'un liquide (en la justifiant) et on comparera les valeurs de (h_6-h_5) obtenues avec ou sans cette hypothèse.

Question 4 :

- a . Préciser, sans calcul, la valeur de l'enthalpie massique au point 4.
- b . Calculer l'enthalpie massique au point 3.

Question 5 :

- a . Exprimer la relation entre M_4 , M_2 , et M_3 .
- b . Exprimer littéralement la puissance thermique fournie dans l'échangeur par le circuit principal au circuit de réfrigération en fonction de M_5 , h_5 et h_6 , puis de M_2 , M_3 , M_4 , h_2 , h_3 , et h_4 .
- c . Déduire des résultats précédents la valeur numérique du débit massique M_3 de condensât provenant des réchauffeurs et pénétrant dans le condenseur, celle de M_5 étant donnée.

TROISIEME PARTIE : ETUDE DE LA TOUR DE REFROIDISSEMENT

On donne $M_7 = 34.10^3 \text{ kg.s}^{-1}$.

Convention : l'enthalpie massique aux points caractéristiques sera calculée à partir de l'état de référence défini par sa température $t_0 = 0^\circ\text{C}$, ainsi :

pour l'eau liquide : $h_l = c_{pl}.t$, où t est exprimée en $^\circ\text{C}$.

pour l'air : $h_a = c_{pa}.T$, où T est exprimé en $^\circ\text{C}$.

Question 6 : Montrer, que pour la vapeur d'eau sèche : $h_v = A + c_{pv}.t$, où t est exprimée en $^\circ\text{C}$ (dans toute la suite, on prendra $A = 2501,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$).

Question 7 : calculer l'enthalpie massique aux point caractéristiques : h_6 , $h_{a,7}$, $h_{a,8}$ (air au point 8), $h_{v,8}$ (vapeur au point 8) et h_9 . Présenter les résultats dans un tableau.

Question 8 : a . En effectuant un bilan de puissance, calculer le débit massique M_v d'eau vaporisée dans la tour. En déduire la valeur du rapport $\omega = M_v/M_7$ (appelé taux d'humidité).

b . Calculer la température t_{10} de l'eau d'appoint.

Question 9 : analyse du mélange air-vapeur sèche sortant de la tour (point 8).

On note P_v la pression partielle de la vapeur d'eau .

a . Etablir une relation entre P_v , M_v , r_v , T_8 et le débit volumique D_{vol} du mélange idéal gazeux (air+vapeur) sortant de la tour.

b . En déduire la relation littérale entre les quantités suivantes : P_v , P_8 (pression totale du mélange), r_a , r_v et $\omega = M_v/M_7$. Calculer la valeur numérique de P_v .

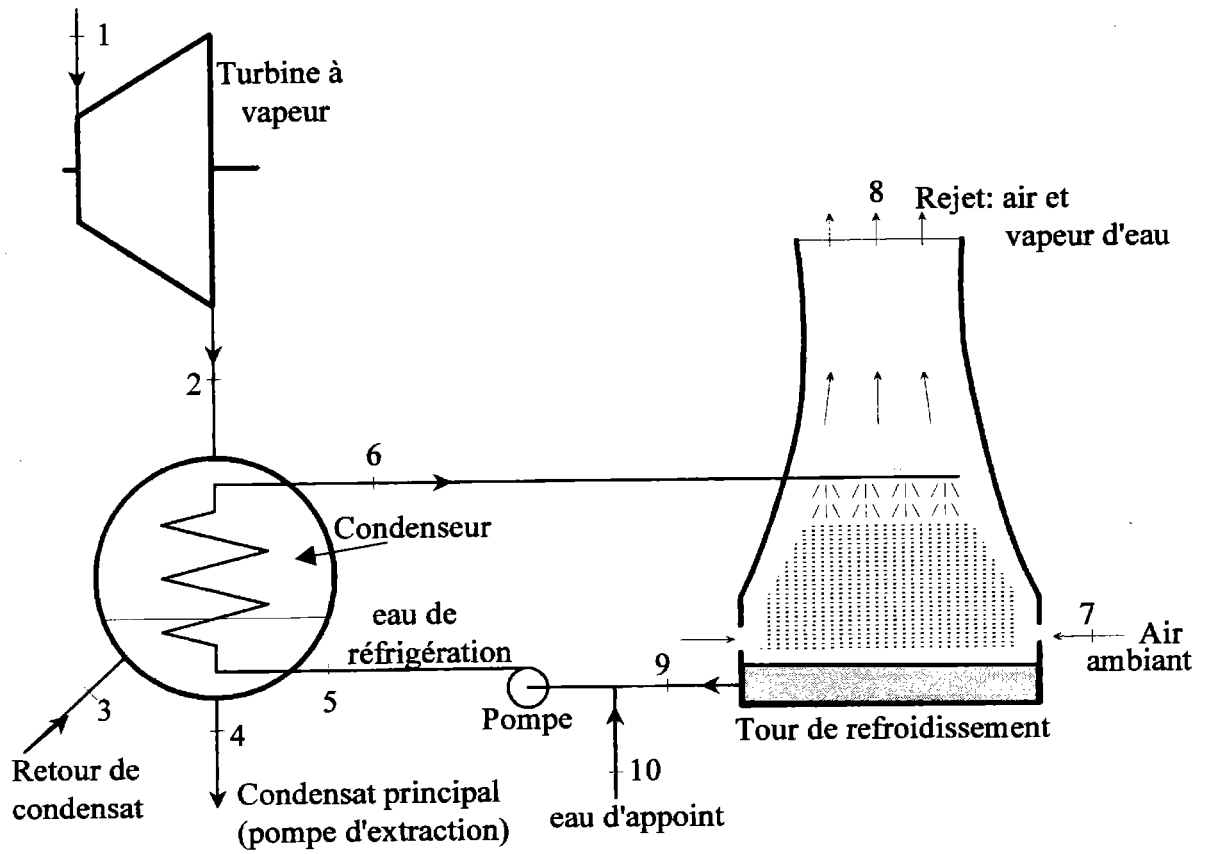
c . Comparer la valeur de P_v ainsi obtenue avec celle de la pression de saturation, notée P_s , donnée par la relation approchée suivante : $\ln(P_s/140974) = -3928,5 / (231,67+t)$, où t est exprimé en $^\circ\text{C}$ et P_s en bar . Calculer la valeur numérique du rapport $\psi = P_v/P_s$ (rapport appelé hygrométrie). Conclure.

QUATRIEME PARTIE : ETUDE DE LA TOUR DE REFROIDISSEMENT POUR UN DEBIT MASSIQUE D'AIR AMBIANT MINIMAL

Ce fonctionnement est déterminé par la propriété suivante : la pression partielle de la vapeur sèche P_v est égale à la pression de saturation P_s calculée précédemment, soit : $\psi = 1$. Ce nouveau fonctionnement ne modifie ni le débit massique $M_6 = M_5$, ni les valeurs des températures et des pressions totales aux points 6,7,8,et 9.

Question 10 : a . calculer la nouvelle valeur du taux d'humidité $\omega = M_v/M_7$.

b . En déduire la valeur du débit massique M_v et la valeur minimale du débit massique d'air M_7 .



SCHEMA D'ENSEMBLE DE L'INSTALLATION ETUDIEE

CHIMIE

*Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.
Il sera tenu compte de la qualité de la rédaction.*

Chaque candidat dispose d'une feuille de papier millimétré à rendre avec la copie de chimie.

ETUDE DU NICKEL

Données numériques

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Numéro atomique
H	1,00	1
B	10,81	5
Cd	112,40	48
O	16,00	8
Ni	58,70	28

$$E^{\circ}(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V} ; E^{\circ}(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; F = 96500 \text{ C} ; N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ;$$

$$A \quad T = T^{\circ} = 298 \text{ K} ; (RT/F).\ln 10 = 0,06 \text{ V} .$$

Des mineurs saxons, déçus de ne rien pouvoir tirer d'un minerai rougeâtre qu'ils venaient d'extraire le baptisèrent « kupfernichel » : le cuivre du diable. Le nickel ne sera isolé de ce minerai, la pentlandite, qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Frédrik Cronstedt (Pour la science : l'épopée du Nickel).

I. Etude cristallographique d'un oxyde de nickel NiO

Le minerai extrait en Nouvelle Calédonie est la garnièrite. Il contient environ 2,5% en masse de Nickel sous forme d'oxyde. Cet oxyde de nickel NiO possède la même structure cristallographique que le chlorure de sodium (NaCl), pour lequel les ions Na^+ et Cl^- constituent deux structures cubiques à faces centrées, décalées de $a/2$ suivant un côté du cube (a étant l'arête du cube).

1. Faire une représentation de la maille élémentaire dans l'espace après l'avoir décrite (paramètre de la maille, nombre et position des sites cristallographiques, position des ions, nombre de motifs par maille, relation entre l'arête a et les rayons des ions).
2. Quelle est la coordinence de chacun des ions ?
3. Connaissant le numéro atomique de chacun des éléments, donner leur structure électronique et l'ion qu'ils sont le plus susceptible de former. Ce résultat corrobore-t-il la formule proposée pour l'oxyde ?
4. La masse volumique de l'oxyde de nickel vaut 6670 kg.m^{-3} . Déterminer le paramètre de la maille.
5. Démontrer les conditions minimale et maximale que doit satisfaire le rapport r^+/r^- (rapport inférieur à 1) pour qu'un cristal puisse adopter une structure type NaCl. On rappelle que la condition maximale d'existence de la structure NaCl est la même que la condition minimale d'existence de la structure CsCl (réseau cubique simple).
Ce rapport vaut 0,53 pour l'oxyde étudié. Les conditions sont-elles satisfaites ?
6. Calculer le rayon de l'ion nickel puis de l'ion oxyde. Calculer la compacité C de cet oxyde de nickel. Commenter le résultat.

II. Etude des équilibres binaires solide-liquide entre le Nickel et le Bore

Les alliages comme les borures de Nickel sont utilisés par exemples dans les piles à combustible. Le diagramme isobare des équilibres binaires solide-liquide entre le nickel et le bore est donné en Annexe. La composition molaire globale en élément Bore est reportée en abscisse, et la température (en °C) est reportée en ordonnée.

1. Sur ce diagramme, que représentent les segments verticaux situés à 0,250, 0,333, 0,429 et 0,500 ?
2. Déterminer les formules des composés correspondants, numérotés 1, 2, 3 et 4.
3. Donner la nature des phases en présence dans les domaines I, II, III et IV. Donner pour ces domaines la valeur de la variance, après l'avoir redéfinie. On rappelle que la pression est fixée.

4. Expliciter les équilibres (nom et équation) prenant place aux températures suivantes :
 $T_1 = 1453 \text{ °C}$; $T_2 = 1170 \text{ °C}$; $T_3 = 1018 \text{ °C}$.
5. Soit un mélange constitué de 10 g de Nickel et 20 g de Bore, porté à 2200 °C . Déterminer x_B , composition molaire en Bore de ce mélange M. On le refroidit jusqu'à 900 °C . Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique (Température = f (temps)) que l'on obtiendrait pour ce mélange M. Expliciter chaque point singulier de cette courbe.
6. Déterminer la nature et la masse des phases en présence, à la composition du mélange M, pour la température de 900 °C (on n'utilisera pas la règle des « moments chimiques » pour les nombres de moles).
7. On considère toujours le mélange M, porté à 2200 °C . On le refroidit progressivement jusqu'à la température de 1200 °C .

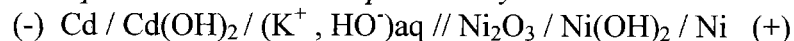
On s'intéresse tout d'abord à un cas diphasé solide/liquide.

- a) On note n_L la quantité **totale** de matière en élément Nickel **et** en élément Bore dans la **phase liquide**, et n_S la quantité totale de matière dans la phase solide ; quelle est la valeur de la somme ($n_L + n_S$) ?
- b) En appliquant la règle des moments chimiques, trouver une deuxième relation entre n_L , n_S , la composition x_B du mélange M, et la composition molaire x_{BL} en élément Bore dans la phase liquide à la température T.
- c) Déterminer la masse m_S de solide, puis la masse m_L de liquide présent dans le milieu, pour les valeurs suivantes de x_{BL} : $x_{BL} = 0,9$; $0,8$; $0,7$; $0,6$.
8. a) Quelle est la valeur de m_L pour $t > 2032 \text{ °C}$ et $t < 1580 \text{ °C}$?
 b) Représenter, sur la feuille de papier millimétré à rendre avec la copie, la courbe $m_L = f(T)$.

III. Etude d'un accumulateur Ni-Cd

A. Description chimique de l'accumulateur

La chaîne électrochimique de l'accumulateur peut être symbolisée de la manière suivante :



Le **nickel métallique Ni sert uniquement de collecteur de courant**, tandis que le **cadmium participe à la réaction d'électrode**.

- Déterminer la position de l'anode et celle de la cathode, lors de la charge, puis de la décharge de l'accumulateur. Rappeler la différence chimique *essentielle* existant entre une pile et un accumulateur.
- Indiquer les degrés d'oxydation des éléments métalliques dans les différentes espèces chimiques dans lesquelles ils sont engagés. En déduire les couples oxydo-réducteurs mis en jeu au cours du fonctionnement de l'accumulateur.

3. Définir les réactions d'électrodes, à la charge, puis à la décharge de l'accumulateur.
4. En déduire les réactions globales de charge, puis de décharge de l'accumulateur.
5. Ce type d'accumulateur porte le nom "d'accumulateur alcalin". Pouvez-vous expliquer cette terminologie ?

B. Fonctionnement de l'accumulateur

On charge l'accumulateur pendant 10 h, sous une d.d.p. $U = 1,8 \text{ V}$, et une intensité $I = 0,5 \text{ A}$.

1. Déterminer la charge Q_{ch} transmise ainsi à l'accumulateur. La notice de l'appareil indique qu'il faut l'ouvrir pendant la charge. Quelle est la raison de cette précaution ?
2. Dresser un tableau d'avancement de la réaction de charge, puis déterminer la relation qui existe entre la quantité de charge électrique consommée dans l'appareil au cours de la charge, et la quantité d'élément cadmium transformée par la réaction d'électrode.
3. Déterminer les masses de nickel et de cadmium ainsi transformés pendant cette charge.
4. Calculer la quantité d'énergie W_{ch} reçue par l'accumulateur. La partie qui y reste stockée est-elle présente sous forme d'énergie électrique, ou sous forme d'énergie chimique ?
5. On décharge l'accumulateur dans une résistance $R = 105 \Omega$; l'intensité I du courant vaut : $I = 12,0 \text{ mA}$. Déterminer la valeur de la résistance interne r de l'accumulateur, connaissant sa f.é.m. : $E = 1,30 \text{ V}$.
6. Au cours de cette opération, la masse de Ni_2O_3 diminue de 14,65 g. Déterminer la quantité de charge électrique délivrée au réseau par l'accumulateur lors de sa décharge : $Q_{\text{déch}}$. Indiquer la quantité d'énergie électrique correspondante, $W_{\text{déch}}$.
7. Calculer les rendements électriques : $R_1 = Q_{\text{déch}}/Q_{\text{ch}}$ et énergétique : $R_2 = W_{\text{déch}}/W_{\text{ch}}$. Commenter.

ANNEXE

Diagramme des équilibres binaires solide-liquide entre le Nickel et le Bore,
à la pression atmosphérique

