

## Epreuve de Physique C - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

---

039

**L'usage de calculatrices est autorisé.**

**A RENDRE AVEC LA COPIE : 1 DOCUMENT RÉPONSE**

### **AVERTISSEMENT**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la clarté et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

## Chimie de quelques composés du soufre

Le soufre est un élément engagé dans de multiples minéraux métalliques (blende, pyrite...). Le traitement de ces minéraux produit donc, entre autres composés secondaires, l'une ou l'autre des structures moléculaires existantes contenant l'élément soufre. On récupère ce produit secondaire qu'on introduit dans la chaîne du soufre.

Par ailleurs, le soufre est présent dans les gisements méthaniers, dans les gisements pétroliers, sous forme de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) gazeux, en quantité non négligeable. Cet élément est récupéré, puis isolé sous forme de soufre solide, et oxydé d'abord en  $SO_2$  gazeux, puis en  $SO_3$ . Enfin,  $SO_3$  est dissout dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

Ce problème a pour objectif de souligner plusieurs aspects de la chimie du soufre et de ses dérivés.

### I. Premier exemple de chaîne de transformation : le minerai de zinc

#### I.1. Cristallographie de la Blende, minerai de $ZnS$

Le sulfure de zinc cristallise, dans la blende, selon un système cubique à faces centrées d'ions  $S^{2-}$ , dans lequel les ions zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques.

- I.1.1. Dessiner la maille correspondante. Indiquer le nombre d'ions de chaque espèce par maille.
- I.1.2. Déterminer l'indice de coordination (coordinence, ou nombre des plus proches voisins de signe contraire) de chaque ion, ainsi que la distance correspondante
- I.1.3. Le paramètre de maille vaut :  $a = 541 \text{ pm}$ . Déterminer la masse volumique de  $ZnS$ , en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .
- I.1.4. Montrer que le rapport des rayons ioniques vérifie l'inégalité  $R^+/R^- > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$ . On pourra étudier les contacts éventuels entre ions. Conclusion ?
- I.1.5. Calculer la taille des sites tétraédriques de ce système. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

Masses molaires :  $M(S) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(Zn) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $R(S^{2-}) = 184 \text{ pm}$  ;  $R(Zn^{2+}) = 74,0 \text{ pm}$ .  
Nombre d'Avogadro :  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

#### I.2. Transformation du minerai

##### I.2.1. Grillage de $ZnS$

Le sulfure de zinc constitue le premier maillon de la chaîne de production du zinc métallique. La première étape de l'obtention du zinc consiste à griller  $ZnS$  dans le dioxygène.

I.2.1.1. Sachant qu'il se forme de l'oxyde de zinc(II) (appelé *calcine*) et du dioxyde de soufre gazeux, écrire l'équation de la réaction, pour une mole de  $ZnS$ .

I.2.1.2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ci-dessus à  $T = 298 \text{ K}$ . La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

I.2.1.3. A P constante, cette transformation est-elle favorisée à température faible ou élevée ? Justifier votre réponse.

Données thermodynamiques (298 K) :

Composé	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$ZnO_{(s)}$	$ZnS_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 297	0	- 348	- 206

##### I.2.2. Lixiviation de l'oxyde de zinc

La lixiviation consiste ici à attaquer le minerai par une solution aqueuse acide ou alcaline

L'oxyde de zinc préparé précédemment est impur. Il contient de nombreuses impuretés métalliques, dont  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $PbO_2$ . Aussi soumet-on le mélange obtenu à deux *lixiviations* successives, la première étant acide ( $pH = 3$ ), la seconde, « presque neutre » ( $pH = 6$ ). On utilise des solutions aqueuses d'acide sulfurique plus ou moins concentrées.

I.2.2.1. A l'aide des diagrammes  $E = f(pH)$  fournis, (ce sont des diagrammes qualitatifs, car les concentrations ont été fixées arbitrairement), montrer que la première lixiviation permet d'éliminer le fer (III) présent, en l'engageant dans un précipité dont on précisera la nature.

On réalise alors la seconde lixiviation. Le pH du milieu est modifié par ajout de calcine préparée antérieurement. C'est un oxyde « basique ».

I.2.2.2. Indiquer pourquoi l'ajout de calcine modifie le pH du milieu : écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

I.2.2.3. Pourquoi n'ajoute-t-on pas une base plus commune, comme la soude, directement dans le milieu ?

I.2.2.4. On introduit également, à ce niveau de la transformation, du dioxygène dans le milieu réactionnel.

Après avoir complété le diagramme  $E = f(pH)$  fourni par le tracé des frontières des couples de l'eau, montrer l'intérêt de ces deux opérations. Préciser la nature du précipité dans lequel est engagé le fer, à l'issue de cette modification des conditions réactionnelles. Que deviennent le cuivre et le manganèse ?

*Données thermodynamiques utilisées pour le tracé et l'étude du diagramme  $E = f(pH)$*

$pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$  ;  $pK_s(\text{Fe(OH})_3) = 38$  ;  $pK_s(\text{Fe(OH})_2) = 15$  ;  $pK_s(\text{Cu(OH})_2) = 19$  ;  $pK_s(\text{Mn(OH})_2) = 12,8$  ;

$p(\text{O}_2) = 1,0 \text{ bar}$  et  $p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ bar}$  ;  $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

Finalement, on obtient une solution aqueuse acide de sulfate de zinc, impure, car elle contient différents cations métalliques qui n'ont pu être éliminés par les opérations précédentes.

### **I.2.3. Cémentation de la solution sulfurique**

La cémentation consiste à ajouter une fine poudre de zinc à la solution précédente.

Montrez qu'à l'issue de cette opération on obtient une solution aqueuse débarrassée de la plupart des cations autres que  $\text{Zn}^{2+}$ .

*Données thermodynamiques*

$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ .

Afin d'obtenir le zinc, cette solution doit être électrolyisée : c'est une étude qui dépasse le cadre strictement thermodynamique développé ici.

## **II. Second exemple de chaîne de transformation : le soufre**

### **II.1. Oxydation du sulfure d'hydrogène**

*Données numériques*

Fonction amine :  $pK_a(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 9$  ; Fonction alcool :  $pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16$  ;  $pK_{al}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$  ;  $pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 14,0$  ;  $\Delta_f H^\circ(1) < 0$ .

Le dioxyde de soufre est obtenu, de manière principale, par désulfuration du gaz naturel (méthane), du pétrole et du charbon.

On fait passer un courant de méthane impur, contenant  $\text{H}_2\text{S}$ , dans une solution aqueuse d'éthanolamine ( $\text{HO-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$ ).

II.1.1. Expliquer pourquoi cette solution permet de récupérer la très grande majorité de  $\text{H}_2\text{S}$  présent dans le gaz initial.

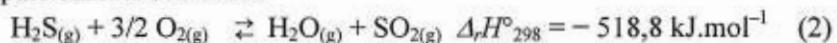
II.1.2. Ecrire l'équation de la réaction I (équilibrée) qui a lieu entre  $\text{H}_2\text{S}$  et l'éthanolamine. Donner une valeur approchée de la constante de cette réaction.

II.1.3. Cette première dissolution a lieu, dans l'industrie, à  $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 75 \text{ bar}$ . Justifier brièvement ces conditions réactionnelles.

II.1.4. Après avoir isolé la solution obtenue, on régénère  $\text{H}_2\text{S}$  en imposant au milieu réactionnel les valeurs suivantes :  $T = 413 \text{ K}$  et  $P = P^\circ$ .

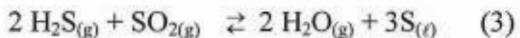
Justifier brièvement ces conditions réactionnelles.

L'oxydation de  $\text{H}_2\text{S}$  est réalisée au moyen de l'oxygène de l'air. Deux réactions peuvent être mises en œuvre, la principale étant la suivante :



On opère à la température de 1200 °C, dans des conditions telles que le taux de transformation de  $\text{H}_2\text{S}$  vaut 1/3.

On fait alors réagir le dioxyde de soufre formé sur  $\text{H}_2\text{S}$  résiduel, à température plus faible ( $113 < T < 300$  °C) :



*Données thermodynamiques (298 K)*

Composé	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{S}_{(\text{s})}$	$\text{S}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-297	0	-242	-20,2	0	1,7
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	248,6	205	188,8	205,7	31,8	36,3

$T_{\text{fusion}}(\text{S}) = 113$  °C ;  $T_{\text{ébullition}}(\text{S}) = 445$  °C. Constante des gaz parfaits  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

II.1.5. Calculer la valeur de  $\Delta_r H^\circ_{298}$  de la réaction (3). On indiquera, dans le domaine de température considéré, l'état standard de référence du soufre.

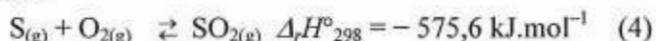
II.1.6. Cette dernière réaction est une réaction de *rétro-dismutation* : expliquer ce terme, en indiquant à quel élément il s'applique ici.

II.1.7. Après avoir rappelé l'*approximation d'Ellingham*, déterminer la température d'inversion  $T_i$  de cet équilibre. Dans quel domaine de température doit-on opérer pour rendre la réaction « totale » ( $K_T^0 \geq 10^4$ ) ?

II.1.8. Le soufre obtenu est refroidi afin de l'obtenir sous forme solide : quel est l'intérêt de cette opération ?

### II.2. Oxydation du soufre en dioxyde de soufre

La réaction est la suivante :



On réalise la transformation à  $T = 1100$  °C, et  $P = P^\circ$ . L'oxygène est introduit en excès, par rapport au soufre ( $n_i(\text{O}_2) = 2 n_i(\text{S})$ ), et l'ensemble est dilué dans une quantité importante de diazote, car le dioxygène provient de l'air extérieur.

II.2.1. Quel intérêt y a-t-il à utiliser du dioxygène en excès ?

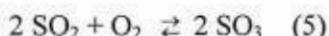
II.2.2. La présence de diazote en quantité importante est-elle favorable à la transformation envisagée, dans ces conditions ?

### II.3. Oxydation de $\text{SO}_2$ en $\text{SO}_3$

*Données thermodynamiques à 298 K (les capacités calorifiques sont indépendantes de la température) :*

Composé	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{SO}_{3(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-297	0	-396	0
$C_{\beta,m}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	39,9	29,4	50,7	29,1

Il s'agit d'une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique. On utilise, dans l'industrie, le dioxygène de l'air. Cette réaction (en phase gaz) se fait vers  $T = 700$  K sous une pression de 1 bar.



II.3.1. Calculer, à  $T = 298$  K, l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ_{(298)}$ .

II.3.2. Calculer, à  $T = 700$  K, l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ_{(700)}$ . Conclusion ?

II.3.3. On part de 10 moles de SO<sub>2</sub>, 10 moles de O<sub>2</sub>, et 40 moles de N<sub>2</sub>.

A T = 700 K, on obtient à l'équilibre 9,0 moles de SO<sub>3</sub>. Donner l'avancement  $\xi$  de la réaction, et la composition du système à l'équilibre.

II.3.4. On suppose que la réaction se déroule dans un réacteur *monobare adiabatique*.

- Expliquer comment calculer la température finale du système, T<sub>f</sub>.

- Effectuer ce calcul.

### III. L'élément soufre en solution aqueuse : le degré (- II)

L'élément soufre existe en solution aqueuse, notamment au degré d'oxydation (- II) : il est présent dans l'acide sulfhydrique, ou l'ion sulfure. *Données* : pK<sub>a1</sub> (H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup>) = 7,0 ; pK<sub>a2</sub> (HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup>) = 13,0 ; E° (H<sub>2</sub>S/S) = 0,14 V.

#### III.1. Relation entre structure moléculaire et propriétés physiques macroscopiques

III.1.1. Donner les représentations de Lewis des molécules d'eau et de sulfure d'hydrogène ; indiquer leur notation dans le système VSEPR ; en déduire leur géométrie. Z(S) = 16.

III.1.2. A l'aide vos connaissances de cours, justifier les températures de changement d'état observées (sous P°).

III.1.3. Comparer la solubilité du gaz H<sub>2</sub>S dans l'eau à celle des composés indiqués dans le tableau ci-dessous

*On rappelle que la solubilité d'un composé est le nombre de moles de ce composé que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau.*

*Données* : saturation de l'eau en H<sub>2</sub>S : 2,5 litres de gaz sulfhydrique par litre d'eau, dans les CNTP.

Molécules	T <sub>f</sub> (° C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Solubilité (mol.L <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	0	100	--
H <sub>2</sub> S	- 86	- 61	S
I <sub>2</sub>			1,3.10 <sup>-3</sup>
HCl			20
NH <sub>3</sub>			50

#### III.2. Solubilité de H<sub>2</sub>S en solution aqueuse

L'équilibre physico-chimique qui régit la solubilisation de H<sub>2</sub>S dans l'eau est le suivant :



III.2.1. A l'équilibre, il est décrit par la relation [H<sub>2</sub>S] = k(H). P(H<sub>2</sub>S) (dite loi de Henry), dont la valeur de la constante est : k(H)<sub>298</sub> = 1,0.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

- Retrouver la valeur de la solubilité S de H<sub>2</sub>S dans l'eau, à P°.

- Comment la pression en H<sub>2</sub>S influence-t-elle cet équilibre ? Justifier votre réponse.

III.2.2. Déterminer le pH et la composition d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique à 1,0.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

III.2.3. Pour une solution saturée en H<sub>2</sub>S, sous P°, exprimer la concentration en ion sulfure dissous, en fonction de [H<sup>+</sup>], K<sub>a1</sub>, K<sub>a2</sub> et S ; en déduire l'expression de log(S<sup>2-</sup>) en fonction du pH.

#### III.3. Précipitation de sulfures métalliques

Les cations métalliques forment, avec les ions sulfure, des composés très peu solubles. Ce fait expérimental permet donc de détecter leur présence en solution. Ce test (dit « des sulfures ») a été longuement utilisé en analyse minérale qualitative.

On considère une solution aqueuse contenant du cuivre, du fer et du nickel, sous forme d'ions Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>, Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et Ni<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>.

On fait barboter, dans la solution aqueuse contenant ces ions, un courant de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, jusqu'à saturation de la solution.

On cherche à faire précipiter séparément les sulfures de fer, de nickel et de cuivre, sachant que les concentrations initiales des cations métalliques sont dans les rapports : R<sub>1</sub> = [Cu<sup>2+</sup>] / [Fe<sup>2+</sup>] = 1, et R<sub>2</sub> = [Cu<sup>2+</sup>] / [Ni<sup>2+</sup>] = 10.

$[Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La précipitation est considérée comme totale si 99 % du cation est engagé dans le précipité.

III.3.1. Exprimer la constante de solubilité d'un sulfure métallique MS,  $K_s$ , en fonction des concentrations en ion sulfure et en cation :  $[S^{2-}]$  et  $[M^{2+}]$ .

En déduire l'expression du  $pK_s$  en fonction de pH,  $\log([M^{2+}])$ ,  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$  et  $pS$ .

III.3.2. Montrer qu'il est possible de faire précipiter (et de récupérer) séparément chacun des sulfures, en modifiant le pH des solutions. On calculera les bornes des intervalles de pH dans lesquels chacun des sulfures précipite. Indiquer, sur un axe, les valeurs de ces intervalles de pH.

*Données thermodynamiques :  $pK_s(NiS) = 24$  ;  $pK_s(FeS) = 17$  ;  $pK_s(CuS) = 35$ .*

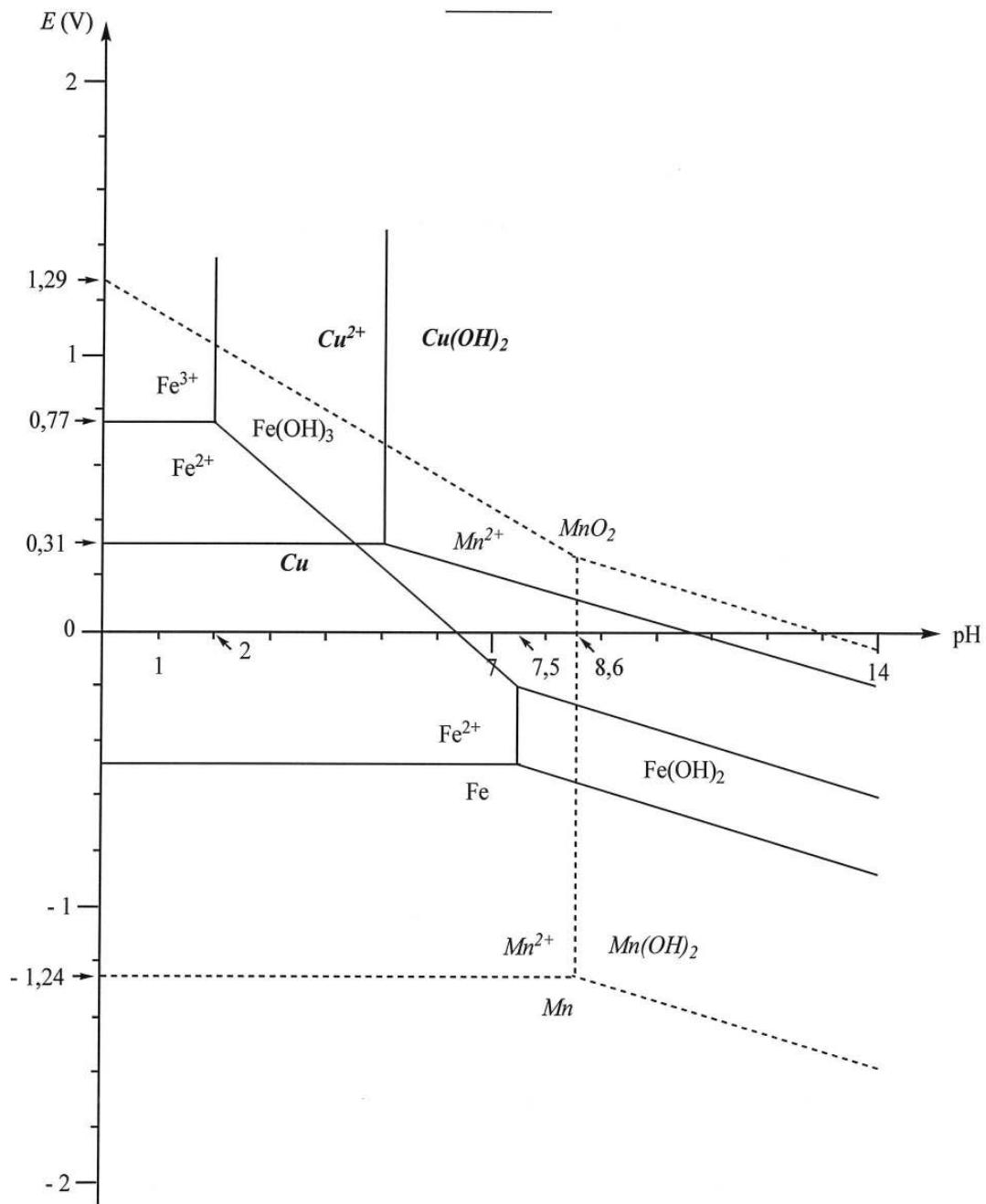
III.3.3. Comment peut-on fixer le pH d'une solution aqueuse ? Justifier votre réponse, en l'illustrant sur un exemple concret.

---

- Fin -

*Annexe*

*Diagramme  $E = f(pH)$  simplifié du fer, du cuivre et du manganèse*



Fer et Manganèse :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 Cuivre :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

(B)

## Epreuve de Physique C - Thermodynamique

Durée 2 h

**Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.**

---

040

**L'usage de calculatrices est autorisé.**

**A RENDRE AVEC LA COPIE : 1 DOCUMENT RÉPONSE**

### **AVERTISSEMENT**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

On se propose d'étudier dans ce problème le fonctionnement d'une turbine à gaz (ou turbine à combustion). Elles fonctionnent habituellement selon un cycle ouvert selon le schéma de la **Figure 1**.

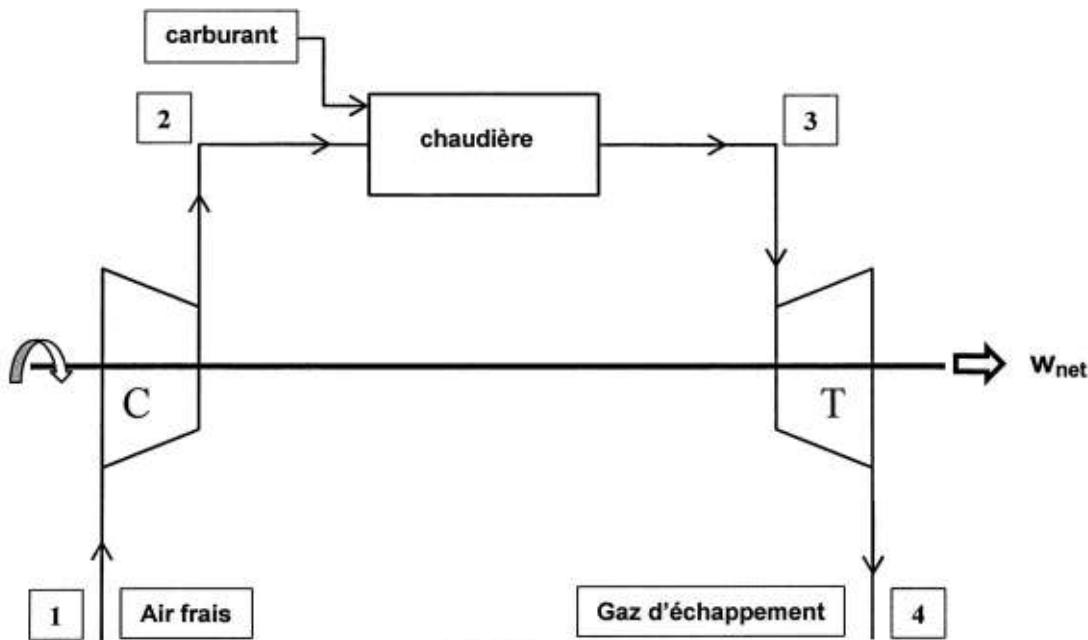


Figure 1

L'air frais pris à l'atmosphère est comprimé à haute pression dans le compresseur (C) puis il est admis dans la chambre de combustion (chaudière). Les gaz chauds résultants de la combustion se détendent alors dans la turbine (T) avant d'être évacués à l'atmosphère sous forme de gaz d'échappement. Le compresseur et la turbine sont montés sur le même arbre permettant de récupérer un travail noté  $w_{net}$ , travail net récupéré pour l'admission d'un kg d'air frais par seconde.

## I. PRELIMINAIRES

Considérons une machine thermodynamique ouverte telle que présentée sur la **Figure 2**. Le fluide s'écoule en régime permanent avec un débit massique noté  $D$ . Il entre dans la machine à une altitude  $z_e$  dans les conditions de pression et température  $(P_e, T_e)$  avec une vitesse d'écoulement  $c_e$ . Il sort de la machine à une altitude  $z_s$  avec une vitesse  $c_s$  dans les conditions de pression et température  $(P_s, T_s)$ . Les canalisations d'entrée et de sortie de la machine sont calorifugées. Le fluide ne peut échanger de chaleur avec l'extérieur que lorsqu'il se trouve dans la machine.

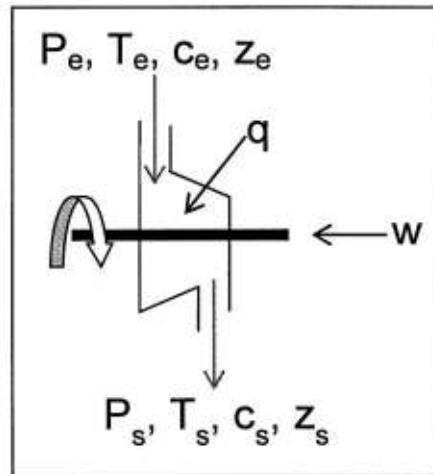


Figure 2

- Montrer que le premier principe de la thermodynamique appliqué à un système que vous préciserez soigneusement, permet d'établir l'expression suivante :

$$[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(c_s^2 - c_e^2) + g(z_s - z_e)] = q + w$$

avec :

- $h$  enthalpie massique du fluide
  - $q$  transfert thermique massique reçu par le fluide de l'extérieur lorsqu'il est dans la machine
  - $w$  travail massique indiqué reçu par le fluide de l'extérieur lorsqu'il traverse la machine.
- $w$  et  $q$  étant pris comme des grandeurs algébriques.

- Par la suite on sera amené à étudier un écoulement d'air supposé gaz parfait, non pesant et de variation d'énergie cinétique négligeable. On notera alors  $c_{pm}$  et  $c_{vm}$  les capacités thermiques

massiques à pression et volume constants. Elles seront considérées indépendantes de la température et de rapport :

$$\gamma = \frac{c_{pm}}{c_{vm}}$$

En appliquant les hypothèses précédentes et à partir de l'expression démontrée dans la question 1, proposez une expression simplifiée faisant intervenir les températures d'entrée et de sortie du fluide.

- 3- On note R la constante molaire des gaz parfaits et M la masse molaire de l'air. Déterminer  $c_{pm}$  et  $c_{vm}$  en fonction de R, M et  $\gamma$ .
- 4- Pour l'air on prend  $M=29\text{g}.\text{mol}^{-1}$  et  $\gamma=1,4$  et  $R=8,31\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Calculer  $c_{pm}$  et  $c_{vm}$ .

## II. MODELISATION IDEALE DU CYCLE : CYCLE DE JOULE

Le cycle ouvert présenté en **Figure 1**, peut être modélisé comme un cycle fermé. Ce cycle est présenté sur la **Figure 3**.

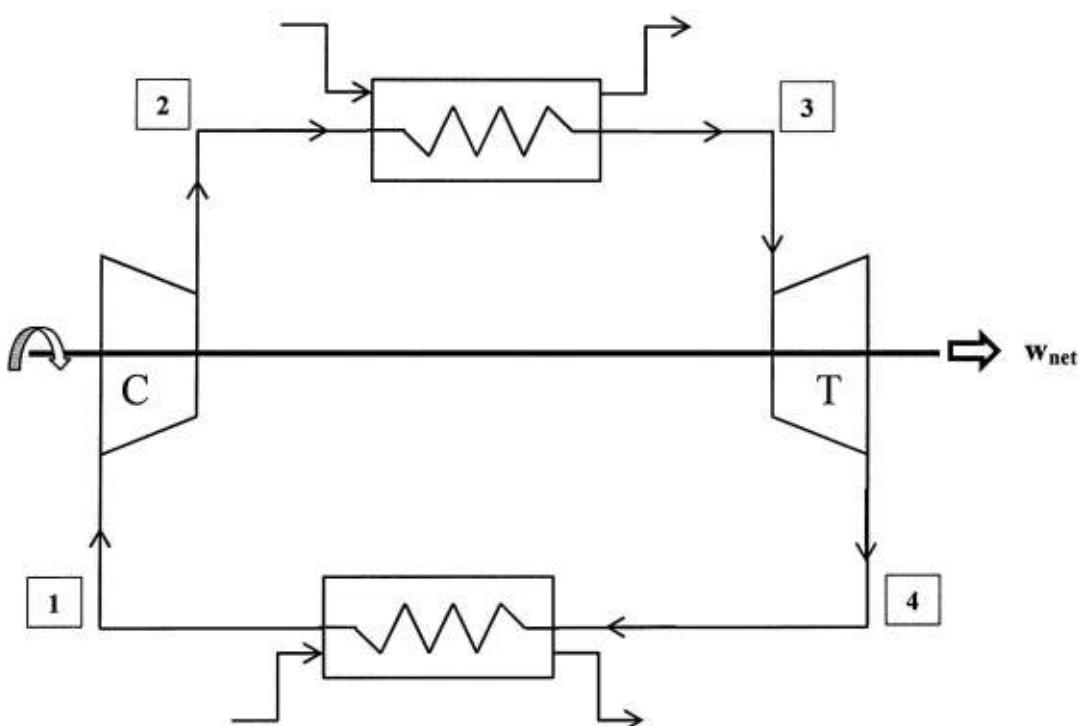


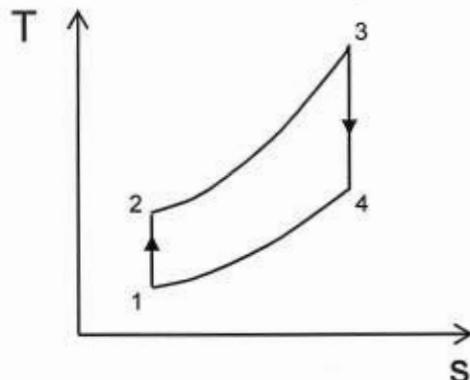
Figure 3

Les évolutions de compression et de détente restent inchangées. Le phénomène de combustion est remplacé par une évolution d'échange de chaleur à pression constante avec une source de chaleur externe. L'échappement des gaz brûlés et l'admission d'air frais est remplacé par une évolution d'échange de chaleur à pression constante avec le milieu extérieur.

L'air subi une succession de 4 évolutions réversibles au cours du cycle :

- au point 1 l'air entre dans le compresseur pour y subir **une compression isentropique** jusqu'au point 2.
  - entre les points 2 et 3 l'air échange de la chaleur avec un fluide extérieur dans un échangeur de chaleur **isobare** modélisant la chaudière.
  - au point 3 l'air entre dans la turbine pour y subir **une détente isentropique** jusqu'au point 4.
  - entre les points 4 et 1 l'air échange de la chaleur avec l'atmosphère dans un échangeur de chaleur **isobare**. L'air du cycle est ainsi refroidi.
- 5- On note  $v$  le volume massique de l'air. Représenter dans le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) le cycle subi par l'air. On précisera les points 1, 2, 3, et 4, et le sens du parcours du cycle.

On donne le cycle dans le diagramme (T,s) où s est l'entropie massique de l'air en **Figure 4**.



**Figure 4**

- 6- Exprimer l'entropie massique de l'air à la température T et à la pression P, notée  $s(T,P)$ , en fonction de l'entropie massique à la température  $T_0$  et la pression  $P_0$  notée  $s(T_0,P_0)=s_0$  de  $T_0, P_0$ .
- 7- En déduire qu'une évolution isobare se représente comme une exponentielle conformément au cycle tracé dans le diagramme (T,s) de la **Figure 4**.

#### Détermination des grandeurs énergétiques

Par la suite on notera toute grandeur relative au point i du cycle,  $X_i$ . Par exemple, la température du point 1 est notée  $T_1$ .

- 8- Déterminer les transferts thermiques subis par l'air dans les deux échangeurs de chaleur que l'on notera respectivement  $q_{23}$  et  $q_{41}$  en fonction des différentes températures des points 1, 2, 3 et 4 du cycle et des capacités thermiques de l'air.
- 9- Déterminer le travail massique, noté  $w_{12}$ , reçu par l'air en traversant le compresseur en fonction des différentes températures des points 1, 2, 3 et 4 du cycle et des capacités thermiques de l'air.
- 10- Déterminer le travail massique, noté  $w_{34}$ , reçu par l'air en traversant la turbine en fonction des différentes températures des points 1, 2, 3 et 4 du cycle et des capacités thermiques de l'air.
- 11- Exprimer  $w_{net}$  (défini en début d'énoncé) en fonction des travaux  $w_{12}$  et  $w_{34}$ .
- 12- En déduire une expression de  $w_{net}$  uniquement en fonction des différentes températures des points 1, 2, 3 et 4 du cycle et des capacités thermiques de l'air.

#### Expression du rendement et optimisation

13- Définir le rendement de l'installation.

14- Montrer que l'on peut le mettre sous la forme :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

15- On introduit le taux de compression défini par :

$$\tau = \frac{P_2}{P_1}$$

Montrer alors que l'on peut mettre le rendement sous la forme :

$$\eta = 1 - \frac{1}{z}$$

avec z que vous exprimerez uniquement en fonction du taux de compression  $\tau$  et du rapport des capacités thermiques à pression et volume constant  $\gamma$ .

- 16- D'après la question précédente, sur quelle grandeur peut-on influer pour augmenter le rendement ? Au cours d'une étude technico-commerciale du dispositif, quel autre élément faudra-t-il prendre en compte pour concevoir la turbine à gaz ?

### Optimisation du travail récupéré sur l'arbre

On impose le fonctionnement de cette turbine à gaz à  $T_1$  fixé à 300K (température de l'air pris à l'atmosphère),  $T_3$  fixé à 1000K (grandeur limitée par la résistance des matériaux des aubes de la turbine).  $T_2$  et  $T_4$ , quant à elles, varient selon le rapport de compression choisi.

- 17- Dans le diagramme de Clapeyron, que représente l'aire du cycle subi par le fluide ? On justifiera avec soin la réponse.
- 18- Par le même type de raisonnement, en déduire ce que représente l'aire du cycle subi par le fluide en diagramme (T,s). On justifiera avec soin la réponse.
- 19- Pourquoi alors obtient-on par simple lecture de l'aire du cycle subi par le fluide en diagramme (T,s), le travail net récupéré sur l'arbre  $w_{net}$ .
- 20- Les températures des points 1 et 3 du cycle étant fixées ainsi que la pression entre les points 4 et 1 du cycle, représenter le cycle de Joule (en diagramme (T,s)), dans les deux cas suivants :
  - a. Un rapport de compression tel que  $T_2$  se rapproche de la valeur de  $T_3$ .
  - b. Un rapport de compression tel que  $T_2$  se rapproche de la valeur de  $T_1$ .
- 21- En déduire que  $w_{net}$  passe forcément par un maximum.
- 22- Exprimer le travail net  $w_{net}$  uniquement en fonction de  $c_{pm}$ ,  $T_3, T_1$  et  $z$ .
- 23- Déterminer par le calcul la valeur de  $z$  rendant  $w_{net}$  maximal uniquement en fonction de  $T_1$  et  $T_3$  ( $T_1$  et  $T_3$  étant fixés).
- 24- En déduire la valeur maximale que  $w_{net}$  peut atteindre. On exprimera  $w_{net}$  uniquement en fonction de  $c_{pm}$ ,  $T_1$  et  $T_3$ .
- 25- Calculer numériquement  $w_{net}$ ,  $T_2$ ,  $T_4$  et le rendement dans ce cas de figure.

### III. MISE EN PLACE D'UNE COMPRESSION ETAGEEE

La compression des gaz est une opération délicate et surtout très coûteuse. Pour répondre à ce problème, on est amené à procéder à une compression étagée comme proposé sur la partie droite de la Figure 5.

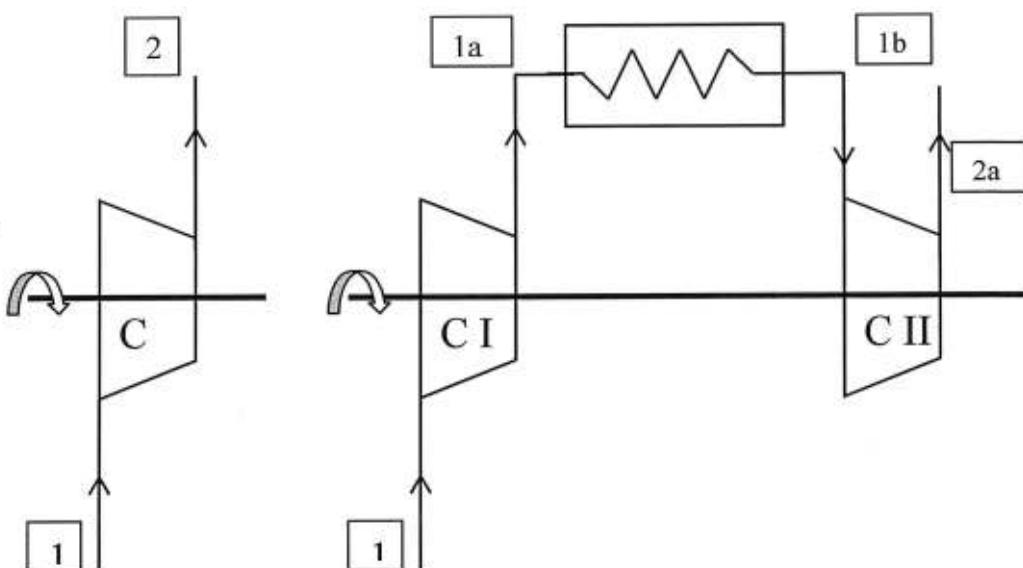


Figure 5 : Compression à un étage (à gauche) à deux étages (à droite)

Au point 1, l'air est sous la pression  $P_1$  et la température  $T_1$ .

Compression à un étage :

- Evolution 1 → 2 : compression isentropique de  $P_1$  à  $P_2$ .

Compression à deux étages :

- Evolution  $1 \rightarrow 1a$  : compression isentropique de  $P_1$  à  $P_x$ .
- Evolution  $1a \rightarrow 1b$  : refroidissement isobare jusqu'à la température  $T_1$ .
- Evolution  $1b \rightarrow 2a$  : compression isentropique de  $P_x$  à  $P_2$ .

26-On donne en **Figure 6**, le tracé à partir d'un point 1 du diagramme de Clapeyron, deux évolutions : l'une isotherme, l'autre isentropique. Reprenez sur votre copie ce diagramme en identifiant le tracé de l'évolution isentropique et de l'évolution isotherme. On justifiera la réponse en démontrant une relation entre la pente d'une isotherme et la pente d'une isentropique.

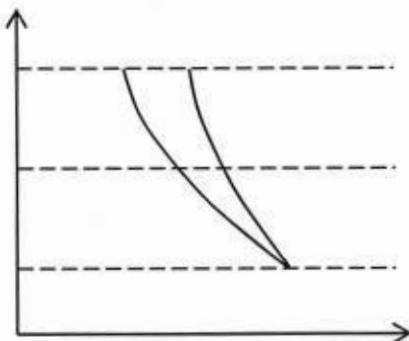


Figure 6

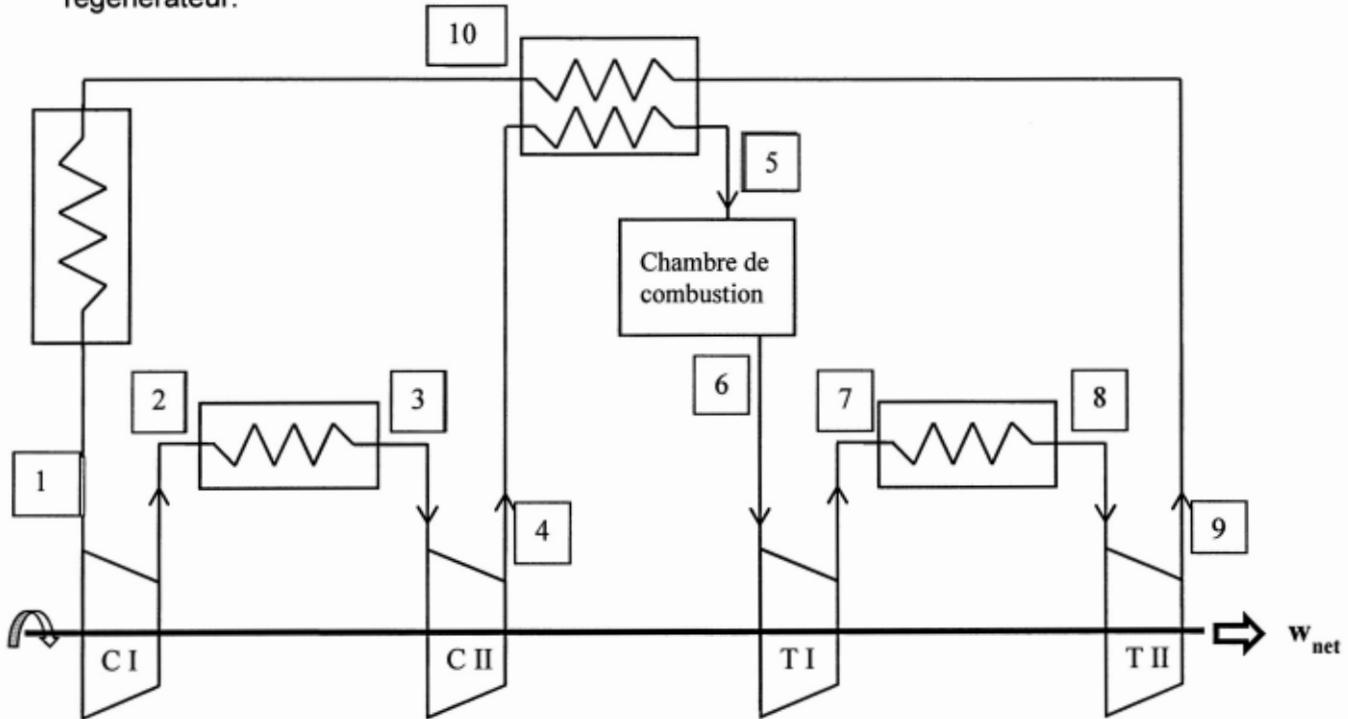
- 27-Toujours à partir de la **Figure 6**, tracer un nouveau diagramme de Clapeyron en y faisant figurer la courbe représentative de l'évolution de  $1 \rightarrow 2$  relative à la configuration compression à un étage. Sur le même graphe représenter les trois évolutions  $1 \rightarrow 1a$ ,  $1a \rightarrow 1b$  et  $1b \rightarrow 2a$  relatives à la configuration compression à deux étages.
- 28-En déduire par un raisonnement graphique, l'intérêt d'une compression à deux étages par rapport à la compression à un étage.
- 29-Dans un diagramme entropique ( $T,s$ ), représenter les trois isobares  $P_1$ ,  $P_x$ ,  $P_2$ . Faire figurer également l'isotherme  $T_1$ . Et enfin faire apparaître les trois évolutions  $1 \rightarrow 1a$ ,  $1a \rightarrow 1b$  et  $1b \rightarrow 2a$ .

On pourrait alors montrer que, pour obtenir un travail minimal de compression, il faut choisir un rapport de pression entre chaque étage identique. A savoir ici :

$$\frac{P_2}{P_x} = \frac{P_x}{P_1}$$

#### IV. TURBINE A GAZ AVEC COMPRESSEUR ET TURBINE A DEUX ETAGES ET REGENERATEUR

Ce que l'on vient de montrer lors de la partie III, avec le compresseur est valable aussi pour la turbine. La **Figure 7** représente le schéma de fonctionnement d'une turbine à gaz comprenant un compresseur à deux étages, une chambre de combustion, une turbine à deux étages puis un régénérateur.



**Figure 7**

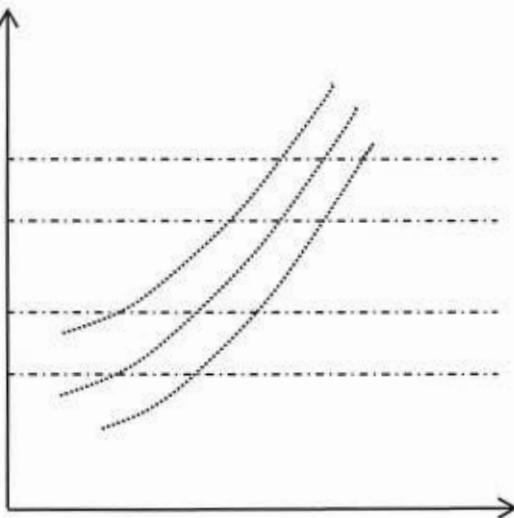
Les évolutions subies par l'air sont les suivantes :

- 1 → 2 Compression isentropique de  $P_1$  à  $P_x$ .
- 2 → 3 Refroidissement isobare.
- 3 → 4 Compression isentropique de  $P_x$  à  $P_2$ .
- 4 → 5 L'air passe dans le régénérateur où il est mis en contact avec l'air chaud récupéré en sortie de la turbine à deux étages (point 9). Ce régénérateur permet un préchauffage de l'air avant la combustion. L'air y reçoit un transfert thermique  $q_{45}$  de manière isobare.
- 5 → 6 Passage de l'air dans la chambre de combustion où il reçoit de l'extérieur de manière isobare un transfert thermique  $q_{56}$ .
- 6 → 7 Détente isentropique de  $P_2$  à  $P_x$ .
- 7 → 8 Réchauffement isobare.
- 8 → 9 Détente isentropique de  $P_x$  à  $P_1$ .
- 9 → 10 L'air passe dans le régénérateur (**supposé idéal**) où il est mis en contact avec l'air sortant du compresseur à deux étages (point 4). L'air y reçoit un transfert thermique  $q_{910}$  de manière isobare.
- 10 → 1 Refroidissement isobare. L'air reçoit de l'extérieur un transfert thermique  $q_{101}$ .

Conformément à ce qui a été dit à la fin de la partie III, le rapport des pressions de chaque étage doit être le même. Ce résultat est aussi valable pour les étages de détente.

Ce qui nous permet de poser :  $T_1 = T_3$ ;  $T_4 = T_2 = T_{10}$ ;  $T_5 = T_7 = T_9$  et  $T_6 = T_8$ .

**30-** Dans le diagramme ( $T,s$ ) de la **Figure 8** repris en document annexe que l'on rendra avec la copie, sur laquelle sont représentées les isobares  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_x$  et les isothermes  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_5$  et  $T_6$ , tracer le cycle correspondant au schéma de la **Figure 7**. On prendra soin de faire figurer les points 1 à 10 du schéma de la **Figure 7**. (les isobares et isothermes sont à identifier).



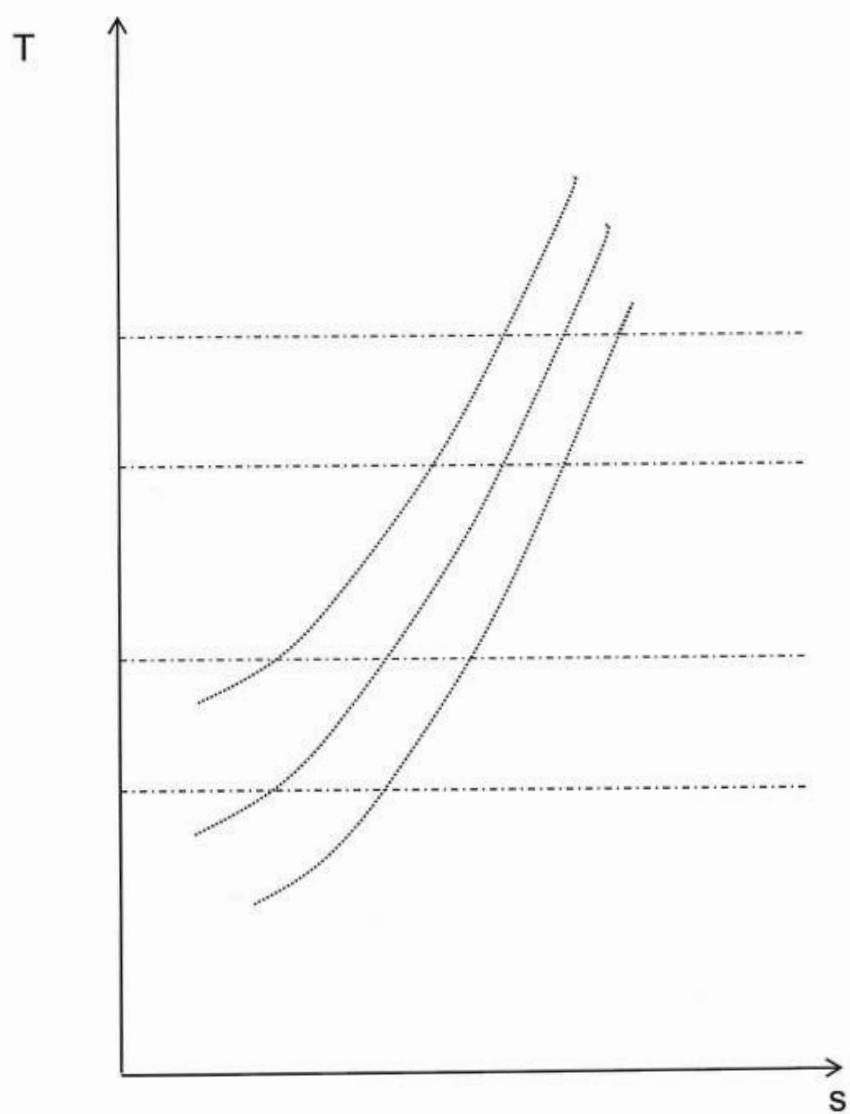
**Figure 8**

- 31- Où peut-on lire graphiquement par simple différence entre deux grandeurs  $q_{45}$ ,  $q_{56}$ ,  $q_{910}$  et  $q_{101}$  à un coefficient près que l'on donnera? Les faire figurer sur votre diagramme des questions 30.
- 32- Exprimer alors le rendement de cette installation en fonction des différents transferts thermiques massiques et des travaux échangés au cours du cycle. En déduire une forme de ce rendement uniquement en fonction des températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_5$  et  $T_6$ .
- 33- On désire augmenter le nombre d'étages de compression et de détente, tout en gardant un même rapport de compression (de détente) pour chaque étage de compression (de détente). Soit  $n$  étages de compression pour passer de  $P_1$  à  $P_2$ . Exprimer le taux de compression d'un étage en fonction de  $P_1$ ,  $P_2$  et  $n$ .
- 34- En déduire vers quelle valeur tend ce rapport si  $n$  tend vers plus l'infini.

On peut alors, dans le cas d'un nombre d'étage de compression et de détente infini, assimiler le cycle subi par l'air à un cycle composé de deux isobares  $P_1$  et  $P_2$  et deux isothermes de température  $T_a$  et  $T_b$  ( $T_a < T_b$ ), décrit de manière réversible.

- 35- Tracer le cycle dans le diagramme ( $T,s$ ).
- 36- Identifier sur ce schéma les évolutions correspondantes au fonctionnement du régénérateur, du réchauffement lors des détentes, et du refroidissement lors des compressions.
- 37- En appliquant le second principe de la thermodynamique, exprimer  $q_{ch}$  le transfert thermique massique échangé par le fluide au cours du réchauffement lors des détentes, en fonction des températures et pressions caractéristiques du cycle tracé à la question 35.
- 38- De même, exprimer  $q_{fr}$  le transfert thermique massique échangé par le fluide au cours du refroidissement lors des compressions.
- 39- En déduire l'expression du rendement en fonction des températures  $T_a$  et  $T_b$ .
- 40- Quelle remarque peut-on faire ? Dans la pratique, on se contente de 3 étages. Pourquoi ?

**DOCUMENT ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE :**  
**FIGURE 8**



(B)