

Concours Centrale - Supélec 2003

Épreuve : PHYSIQUE-CHIMIE

Filière PSI

Un des problèmes à résoudre dans une usine est l'évacuation des rejets gazeux : il peut s'agir de vapeur d'eau ou d'autres gaz, contenant parfois des traces de constituants solides. Après traitement chimique ou physique si nécessaire, ces effluents gazeux passent dans une cheminée et sont rejetés dans l'atmosphère. Cette cheminée doit être assez haute pour que la concentration des polluants éventuels retombant sur les habitations voisines soit suffisamment faible.

Partie I - Tirage de la cheminée

Tous les gaz considérés obéissent à l'équation d'état des gaz parfaits ; on notera respectivement T , P et μ la température, la pression et la masse volumique. On utilisera la relation approchée $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$.

I.A - Lors d'un fonctionnement courant de l'usine, à la base de la cheminée considérée, la vitesse initiale des gaz rejetés est nulle. En admettant que l'écoulement des gaz est incompressible, permanent et non visqueux, exprimer la vitesse d'éjection v_e des gaz en haut de la cheminée en fonction de la hauteur h de la cheminée, de la différence de pression ΔP entre le bas et le haut de cette cheminée, de la masse volumique μ des gaz, supposée uniforme dans la cheminée, et de g , accélération de la pesanteur.

I.B - La pression au sommet de la cheminée est celle de l'air à l'extérieur. En supposant l'air en équilibre hydrostatique et la température extérieure uniforme, relier la pression extérieure à l'altitude z . On écrira cette relation en fonction de la pression au sol P_{sol} , de la masse molaire de l'air M_{air} , de la constante des gaz parfaits R , de la température extérieure T_0 et de g .

I.C - *Application numérique* : l'usine considérée est une chaufferie et le gaz à évacuer, produit par combustion, est un mélange composé essentiellement d'air chaud (72% en composition volumique ou molaire), 12% de vapeur d'eau et 16% de dioxyde de carbone, à une température $T_i = 200^{\circ}\text{C}$. La cheminée a une hauteur $h = 30\text{m}$ et la température T_0 de l'air extérieur est égale à 10°C .

I.C.1) Calculer la vitesse v_e du gaz à la sortie de la cheminée. On donne :

$$M_{air} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_{eau} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_{CO_2} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}, P_{sol} = 1,00 \text{ bar}, R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

I.C.2) Des mesures effectuées montrent que cette vitesse est en réalité inférieure. Quelles raisons peuvent être envisagées pour l'expliquer ?

I.C.3) Le débit volumique de gaz à évacuer est de $1,0 \times 10^5 \text{ m}^3$ par heure. Quel doit être le diamètre intérieur de cette cheminée cylindrique ?

Partie II - Évolution du panache émis par une cheminée isolée

À la sortie de la cheminée, la vapeur d'eau, toujours contenue dans les rejets, se condense. Les gouttelettes d'eau diffusent la lumière et on peut ainsi observer le panache gazeux. Quand l'air est calme, on constate que les effluents gazeux montent verticalement. On s'intéresse à la hauteur maximale que le panache peut atteindre dans ces conditions.

On note v_e la vitesse d'éjection des effluents gazeux et l'écart $\Delta\mu = \mu - \mu_{air}$ entre les masses volumiques de ces effluents et de l'air environnant dont les températures sont désormais considérées comme voisines, si bien que l'on a $\Delta\mu > 0$.

II.A -

II.A.1) Faire l'inventaire des forces s'exerçant sur une particule de gaz et écrire l'équation du mouvement. En admettant que l'écart relatif de masses volumiques $\Delta\mu/\mu$ ne dépend pas de l'altitude et en négligeant tous les phénomènes dissipatifs, déterminer la hauteur maximale atteinte H_{max} .

A.N.: $\Delta\mu/\mu = 0,035$, $v_e = 12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Calculer H_{max} .

II.A.2) On observe un élargissement du panache. Quels peuvent être les phénomènes physiques responsables de cet élargissement ? On constate que, pour $H > h$, la section S du panache varie en fonction de son altitude H par une loi de la forme $S = KH$. Quelle est la dimension de K ?

II.A.3) La hauteur maximale réellement atteinte sera-t-elle plus grande ou plus petite que la hauteur calculée ?

En présence de vent, on peut distinguer trois phases dans l'évolution du panache : le panache est presque vertical et les effluents montent sous l'effet de leur propre vitesse, ensuite le panache se courbe et devient approximativement horizontal, puis dans la troisième phase les gaz du panache ont une densité égale à celle de l'air environnant et n'ont plus de mouvement propre.

C'est cette troisième phase que nous allons étudier : elle ne dépend plus que des propriétés de l'air environnant, et en particulier de la variation verticale de tem-

pérature dans l'atmosphère. Dans les cinq cents premiers mètres de l'atmosphère, la température varie avec l'altitude z suivant une loi linéaire $T(z) = T_{sol} - A \cdot z$, où T_{sol} est la température au sol, et A une constante. Les variations de g sont négligées : $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

II.B -

II.B.1) Comment varient la pression P et la masse volumique μ_{air} de l'air avec l'altitude ? On posera $P(z=0) = P_{sol}$ et $\mu_{air}(z=0) = \mu_{sol}$.

II.B.2) L'effluent contient de l'eau liquide, on en considère une goutte de masse m , et de volume V se trouvant à l'altitude z dans l'air. Donner l'expression de la poussée d'Archimède $\pi(z)$ qu'elle subit de la part de l'air environnant.

II.B.3) Si cette gouttelette ne tombe pas, c'est qu'elle est soumise à une force supplémentaire F de la part de l'atmosphère, qu'on supposera constante lors des petits mouvements de la goutte. En écrivant la condition d'équilibre de la goutte, donner l'expression de cette force F .

II.B.4) La gouttelette est déplacée de l'altitude z à l'altitude $z + \delta z$. Établir l'équation du mouvement. Discuter de la possibilité d'un retour à l'altitude z ; montrer en particulier que l'altitude de la gouttelette n'est stable que si la valeur de la constante A est inférieure à une valeur A_{seuil} que l'on exprimera en fonction de M_{air} , g et R .

A.N. : Calculer A_{seuil} .

II.B.5) Une modélisation plus fine consiste à considérer l'eau sous forme de vapeur et à tenir compte des variations de sa masse volumique $\mu_{eau}(z)$ lors de ses mouvements verticaux. Justifier que les transformations de la vapeur d'eau puissent être considérées comme isentropiques.

II.B.6) L'équation du mouvement d'une petite bulle de vapeur d'eau, que l'on ne demande pas de justifier, s'écrit dans ces conditions :

$$\ddot{\delta z} = \frac{\mu_{air}}{\mu_{eau}} g \cdot \left[\frac{1}{\mu_{air}} \cdot \frac{\partial \mu_{air}}{\partial z} + \frac{\mu_{air} g}{\gamma P} \right] \cdot \delta z,$$

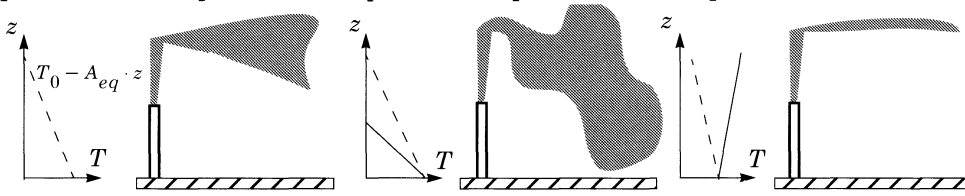
où $\gamma = C_p/C_v$ est le rapport des capacités thermiques de la vapeur d'eau à pression et à volume constants.

Exprimer le gradient vertical de masse volumique de l'air, $\frac{\partial \mu_{air}}{\partial z}$, en fonction de μ_{air} , g , P , T et du gradient vertical de température. Quelle est la valeur A_{eq} du coefficient A pour que la goutte d'eau ne soit pas accélérée ?

A.N. : calculer la valeur limite A_{eq} pour la vapeur d'eau en suspension dans l'air avec $\gamma = 1,35$.

II.B.7) Quand le gradient de température est voisin de sa valeur critique, le phénomène prépondérant est la diffusion dans l'air, sinon il faut aussi considérer les mouvements verticaux régis par les lois de la Mécanique classique.

Justifier les formes des panaches observés dans les trois conditions atmosphériques ci-dessous (profils de température et panaches correspondants).



Partie III - Dispersion des polluants

On étudie la diffusion d'un effluent gazeux dans l'air. Deux phénomènes sont en cause dans cette dispersion : la diffusion dans l'air et un transport par « diffusion turbulente ». Ce deuxième mécanisme est dû à des mouvements turbulents de l'air, c'est-à-dire des fluctuations de la vitesse de l'air autour d'une vitesse moyenne. Bien que s'effectuant avec des échelles de distance et de temps différentes, ces deux phénomènes sont décrits par des lois analogues.

III.A - On appelle $c(M, t)$ la concentration massique en effluent au point M (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Sachant que la diffusion obéit à la loi de Fick, établir l'équation locale de diffusion de l'effluent dans l'air en l'absence de tout mouvement. Dans cette question, contrairement à la suite du problème, on suppose que la diffusion se fait de manière isotrope et que le coefficient de diffusion D de ce constituant dans l'air est indépendant du point considéré. On rappelle que l'équation locale de diffusion est une équation aux dérivées partielles vérifiée par la concentration $c(M, t)$.

III.B - On étudie la diffusion d'un panache neutre idéal, pour lequel le constituant, qui n'a pas de mouvement vertical propre, est seulement entraîné par l'air dans la direction du vent. Les coefficients de transport caractérisant la dispersion due aux mouvements turbulents de l'air sont notés D_x , D_y et D_z . Près du sol, les mouvements transversaux verticaux et horizontaux de l'air n'ont pas la même échelle caractéristique. Indiquer pourquoi.

III.C - On considère la sortie de la cheminée comme ponctuelle. En présence de vent de vitesse U dans la direction Ox , justifier que l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $c(x, y, z, t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right),$$

l'axe Oz étant orienté suivant la verticale.

III.D -

III.D.1) En régime permanent, la concentration massique est donnée par la relation semi-expérimentale suivante, qui est solution de l'équation aux dérivées partielles précédente :

$$c(x, y, z) = \frac{q_m}{2\pi\sqrt{D_y D_z} x} \exp\left(-\frac{y^2 U}{4D_y x} - \frac{(z - H_{ef})^2 U}{4D_z x}\right)$$

où q_m est le débit massique du polluant, et H_{ef} est la hauteur efficace de la cheminée, grandeur introduite pour tenir compte de la vitesse d'éjection non nulle des gaz à la sortie de la cheminée réelle de hauteur h .

La chaufferie considérée émet du dioxyde de soufre avec un débit $q_m = 32,6 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, la hauteur efficace de la cheminée est 180 m , les coefficients D_y et D_z valent respectivement $36 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $9,0 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour un vent de vitesse moyenne $U = 3,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, représenter la concentration au sol dans l'axe du panache, en fonction de la distance x à la cheminée, jusqu'à 100 km de la cheminée.

III.D.2) La valeur maximale réglementaire pour le dioxyde de soufre est $36,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Avec $H_{ef} = 180 \text{ m}$ cette valeur est-elle atteinte au sol ?

Quelle est la hauteur efficace minimale $H_{ef \cdot \min}$ qui avec les valeurs numériques précédentes, permet, au sol, de maintenir la concentration de l'air en SO_2 en deçà de $36,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$?

III.D.3) Quels paramètres peut-on modifier pour diminuer la concentration en polluant au sol ?

Un autre problème courant dans une usine est d'éviter l'usure et la corrosion des canalisations. Les questions suivantes proposent un modèle d'étude.

Partie IV - Corrosion « sèche » d'un métal

On envisage ici la corrosion d'un métal par le dioxygène gazeux, à haute température.

IV.A - Étude thermodynamique.

IV.A.1) Rappeler brièvement les caractéristiques du diagramme d'Ellingham : grandeur portée en ordonnée, grandeur portée en abscisse, courbes dessinées et leur allure.

IV.A.2) On envisage le cas de l'oxydation d'un métal (solide) en oxyde (solide) par le dioxygène. Pour une valeur donnée de la pression de dioxygène, montrer

que l'on peut trouver une gamme de valeurs de la température pour lesquelles la réaction d'oxydation est totale et irréversible.

IV.A.3) Dans l'approximation d'Ellingham, exprimer l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour les réactions chimiques :



On donne l'extrait de tables thermodynamiques à 298 K :

Espèce chimique	$\Delta_f H^\circ$ à 298K ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$S^\circ(298K)(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$CuO(s)$	-161,9	42,59
$Cu_2O(s)$	-173,0	92,84
$O_2(g)$		204,8
$Cu(s)$		33,2

IV.A.4)

a) Écrire l'équation de la réaction (3) de dismutation de l'oxyde de cuivre I en oxyde de cuivre II et en cuivre métal.

b) Exprimer la loi de variation de $\Delta_r G_{(3)}^\circ$ en fonction de T .

c) Que peut-on conclure sur la dismutation de Cu_2O ?

IV.A.5) Soit la réaction (4) d'oxydation de Cu_2O en CuO par O_2 .

a) Écrire l'équation de cette réaction et calculer l'expression de $\Delta_r G_{(4)}^\circ$ en fonction de la température.

b) Que va-t-il se passer si du cuivre métal est soumis à un courant d'air porté à 800K ?

c) Calculer la valeur de la température à partir de laquelle un courant d'air à pression atmosphérique ne peut plus oxyder le cuivre jusqu'à l'état de CuO .

(On rappelle que l'air contient environ 20 % (en moles) de dioxygène).

IV.B - Étude d'un modèle simple de la cinétique de corrosion

On étudie la réaction d'oxydation du cuivre en oxyde de cuivre I, totale dans les conditions de l'expérience : $2Cu + 1/2 O_2 \rightarrow Cu_2O$.

En cours de réaction, il se forme sur une surface du métal d'aire S une couche d'oxyde, d'épaisseur uniforme, qui est perméable aux atomes de cuivre.

Le modèle envisage une adsorption des molécules de O_2 à la surface de l'oxyde, leur dissociation en atomes et la diffusion de ces atomes d'oxygène dans l'oxyde,

suivant la loi de Fick, avec le coefficient de diffusion D . Le phénomène de diffusion du dioxygène dans la phase gazeuse vers l'interface métal-phase gazeuse n'est pas une étape déterminante (limitante) de la cinétique de réaction, ainsi que la dissociation du dioxygène en atomes.

Soit $x(t)$ l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'instant t . On admet que tous les atomes d'oxygène ayant diffusé à la surface de l'oxyde participent à la réaction d'oxydation, qui suit une cinétique d'ordre 1 : la vitesse de réaction s'écrit $k \cdot C_1$ où C_1 est la concentration en atomes d'oxygène (et non pas en moles d'atomes) à l'interface métal-oxyde.

L'unité de la constante de vitesse k est $m^3 \cdot s^{-1}$.

Soit C_0 la concentration en atomes d'oxygène à l'interface oxyde- phase gazeuse.
Données : masse volumique de l'oxyde : ρ ; masse d'une molécule d'oxyde : M .

IV.B.1) Exprimer, en régime permanent et à une dimension, en fonction de D, C_0, C_1 , le gradient de la concentration C en atomes d'oxygène dans la couche d'oxyde. En déduire, en régime stationnaire, le nombre dN d'atomes d'oxygène ayant diffusé vers l'interface métal-oxyde entre les instants t et $t + dt$.

IV.B.2) En déduire la relation entre S, D, C_0, C_1, k , et x en régime stationnaire.

IV.B.3) Soit dx la variation de l'épaisseur x entre t et $t + dt$. Exprimer dx en fonction de dN, ρ, M et S .

IV.B.4) Montrer que

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k' \cdot D' \cdot C_0}{D' + k' \cdot x}.$$

D' et k' seront exprimées en fonction de k, M, S, ρ et M, D, ρ respectivement.

IV.B.5) En déduire une expression donnant x en fonction du temps.

IV.B.6) On peut remarquer, dans la courbe des variations de $x(t)$ deux zones correspondant à des formes simples. Quelles sont ces zones ? A quelles situations limites correspondent-elles ?

IV.B.7) Donner un argument simple pour étayer le fait que la concentration C_0 n'est pas forcément égale à la concentration en atomes d'oxygène au sein de la phase gazeuse.

Partie V - Corrosion en phase aqueuse : aspects cinétiques

VA - Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

VA.1) Donner l'allure de la courbe densité de courant - potentiel ($j - E$) pour l'oxydation et la réduction du couple Zn^{2+}/Zn . Ce couple est rapide. Le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn est égal à $-0,76V$ et on prendra la concentration initiale d'ions zinc II égale à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

V.A.2) La courbe intensité-potentiel du couple $H_{(aq)}^+/H_2$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquez succinctement pourquoi.

V.A.3) On envisage l'oxydation du zinc par les ions $H_{(aq)}^+$. Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique $|j_a|$ (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique $|j_c|$), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a \cdot E) \text{ et } j_c = -A_c \cdot \exp(-b_c \cdot E)$$

La constante b_a (resp. b_c) est positive et caractéristique de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant ou du réducteur.

V.A.4) On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces d'électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction.

a) Quelle est la relation entre les intensités anodiques et cathodiques ? Que peut-on en déduire pour les densités de courant anodiques et cathodiques ?

b) Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en $A \cdot cm^{-2}$) et le potentiel d'électrode (en V) mesuré par rapport à l'ESH, (\log symbolise le logarithme à base 10) :

$$\text{- oxydation du zinc : } E = 0,0774 \log(j_a) - 0,1956$$

$$\text{- réduction de } H_{(aq)}^+ \text{ sur zinc : } E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,778$$

Calculer la densité de courant de corrosion uniforme j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .

c) La vitesse de corrosion v_{corr} est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de Faraday F , de la masse molaire atomique M_{Zn} du zinc et de sa masse volumique ρ .

d) Calculer numériquement v_{corr} . On donne : $M_{Zn} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{Zn} = 7140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V.B - Comparaison de la corrosion du zinc et du fer

V.B.1) On donne $E^0 = -0,44V$ pour le couple Fe^{2+}/Fe . A partir de considérations thermodynamiques, quel serait le métal qui serait le plus corrodé par la même solution acide ?

V.B.2) Une étude expérimentale, réalisée avec la même solution acide, a permis d'obtenir les lois suivantes reliant les densités de courant (en $A \cdot cm^{-2}$) et les

potentiels (en V) mesurés par rapport à l'ESH (\log est le logarithme à base 10) :

- oxydation du fer : $E = 0,0760 \log(j_a) - 0,0348$

- réduction de $H^+_{(aq)}$ sur fer : $E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,476$

Calculer la densité de courant de corrosion uniforme du fer et conclure.

V.C - Corrosion du fer en contact électrique avec un autre métal

V.C.1) Représenter grossièrement les graphes $E(\log j)$ pour l'oxydation du zinc, la réduction de H^+ sur zinc, l'oxydation du fer, la réduction de H^+ sur fer. On se limitera aux valeurs de E comprises entre 0 et -1 V et de $\log j$ comprises entre 0 et -5 .

V.C.2) Deux blocs, l'un de fer et l'autre de cuivre, de même surface et reliés électriquement, sont plongés dans la solution acide précédente. Décrire les phénomènes observés, indiquer quel métal sera corrodé et calculer la densité de courant de corrosion. Conclure.

V.C.3) Une canalisation en fer (même état de surface que précédemment) doit être parcourue par une solution aqueuse acide. On doit préserver l'intégrité de cette canalisation pendant une durée assez longue, ce qui nécessite que la corrosion soit réduite au minimum.

On choisit d'investir dans une canalisation revêtue d'une couche d'un métal noble, non attaqué par la solution acide. Que se passera-t-il si un millième de la surface de fer est non recouverte par le métal ? Calculer la densité de courant de corrosion et conclure.

On admettra que la relation $E - |j_c|$ pour la réduction de $H^+_{(aq)}$ sur le métal noble est la même que sur le fer et on envisagera que la densité de courant anodique se limite à celle de l'oxydation du fer.

••• FIN •••
