

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.
- Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.

L'ammoniac

L'ammoniac est une substance naturelle qui peut également être produite en grandes quantités par synthèse chimique. Après avoir été peu à peu supplanté par les chlorofluorocarbones (CFC), l'ammoniac reprend de l'importance depuis l'adoption du protocole de Kyoto visant le bannissement complet des CFC. Les systèmes de réfrigération à l'ammoniac reprennent leur place parce qu'ils sont plus efficaces et plus économiques.

Ce problème propose d'étudier de manière simplifiée quelques aspects relatifs à l'ammoniac, molécule et corps pur. Il est composé de deux parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur **4 points**, la partie 2 sur **16 points**.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire de l'ammoniac : $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire : $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$.
- Gradient en coordonnées sphériques : $\overrightarrow{\text{grad}}(f) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi$.

Partie 1

L'ammoniac est une molécule polaire

1. Dipôle électrostatique

On place au point O , origine du repère (O, x, y, z) un dipôle dont le moment dipolaire électrique $\vec{p}$ est orienté suivant le vecteur unitaire $\vec{e}_z$ de la base des

coordonnées cartésiennes $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. Le potentiel électrostatique que ce dipôle crée en un point M de l'espace repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, φ) est $V_p(M) = \frac{p \cos(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. On note $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$ celle des coordonnées sphériques.

- 1.1. Préciser la (les) condition(s) de validité de l'expression de $V_p(M)$. Pourquoi le potentiel $V_p(M)$ ne dépend pas de la coordonnée φ ? On suppose que cette (ces) condition(s) est (sont) valable(s) dans la suite.
- 1.2. Quelle(s) différence(s) y a-t-il entre le potentiel du dipôle électrostatique et celui d'une charge ponctuelle ?
- 1.3. Quelle relation relie le champ électrostatique $\vec{E}_p(M)$ créé par le dipôle et $V_p(M)$?
- 1.4. Montrer que $\vec{E}_p(M)$ est défini dans le plan $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ par ses composantes radiale et orthoradiale : $E_r = 2\beta \frac{\cos(\theta)}{r^3}$ et $E_\theta = \beta \frac{\sin(\theta)}{r^3}$.
Donner l'expression de β et préciser son unité dans le système international des unités. Justifier pourquoi la composante $E_\varphi = \vec{E}_p(M) \cdot \vec{e}_\varphi$ est nulle.
- 1.5. Définir une ligne du champ $\vec{E}_p(M)$. Trouver l'équation des lignes de champ. Dessiner quelques lignes de champ du dipôle en précisant le sens ainsi que le vecteur $\vec{p}$. Ajouter au dessin réalisé quelques équipotentielles en précisant les propriétés.

2. Molécule polaire placée dans un champ uniforme

La molécule d'ammoniac NH_3 , de forme tétraédrique, est constituée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène. On la représente schématiquement, dans ses états d'énergie les plus bas, sous la forme d'une pyramide assez aplatie (figure 1) : l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène forment la base, en forme de triangle équilatéral. La projection du sommet sur le plan du triangle coïncide avec le centre de gravité G du triangle. On note d la distance entre l'ion N^{3-} et le centre G .

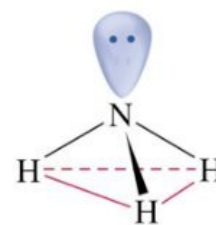


Figure 1

- 2.1. Justifier que la molécule d'ammoniac possède un moment dipolaire permanent $\vec{p}$.
- 2.2. Reproduire le dessin de la figure 1 et indiquer le moment dipolaire $\vec{p}$ porté par NH_3 . Préciser la valeur de la charge q associée au barycentre des charges positives.
- 2.3. Exprimer le module de $\vec{p}$ en fonction des données. Sachant que

$p = 4,9.10^{-30} \text{ C.m}$, donner la valeur de d .

- 2.4.** On place la molécule d'ammoniac en O dans un champ électrostatique uniforme $\vec{E}_{ext}$. Rappeler l'expression de l'énergie d'interaction de la molécule d'ammoniac avec $\vec{E}_{ext}$. Donner les valeurs extrêmes de cette énergie. Dans quel cas cette énergie est minimale ?

Partie 2

Production, stockage et utilisation de l'ammoniac

On modélise l'ammoniac en phase gazeuse par un gaz parfait dont le rapport γ des capacités thermiques à pression et volume constants, supposé constant, vaut $\gamma = 1,30$.

1. Diagramme d'état

Les équations des courbes de sublimation et de vaporisation de l'ammoniac vérifient les lois empiriques suivantes :

$$\text{Pour la sublimation : } \ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = 16,41 - \frac{3754}{T}, \text{ équation } (E_1)$$

$$\text{Pour la vaporisation : } \ln\left(\frac{P_v}{P_0}\right) = 12,87 - \frac{3063}{T}, \text{ équation } (E_2)$$

où P_s est la pression d'équilibre solide-gaz, P_v est la pression d'équilibre liquide-gaz, exprimées en bar , et T est la température en K . Les coordonnées du point critique de l'ammoniac sont : $T_c = 405,4K$ et $P_c = 113,33\text{bar}$ et $P_0 = 1,00\text{bar}$.

Pour déterminer l'enthalpie standard $\Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ(T)$ du changement d'état $1 \rightarrow 2$ d'un corps pur à la température T , on utilise souvent la relation de CLAPEYRON : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ(T)}{T(v_2 - v_1)}$, où v_1 et v_2 sont les volumes molaires du corps respectivement dans les phases (1) et (2).

- 1.1.** Définir le point triple de l'ammoniac et déterminer ses coordonnées (P_T, T_T) .
- 1.2.** Tracer le diagramme de phases $P = P(T)$ de l'ammoniac. Préciser les zones solide, liquide et vapeur. Définir le point critique et décrire brièvement ce qui s'y passe.

- 1.3.** Exprimer le volume molaire v_g d'un gaz parfait en fonction de T et P . Justifier que l'on peut négliger le volume molaire d'une phase condensée (c) devant celui d'une phase gazeuse (g).
- 1.4.** Établir l'expression de $\Delta_{c \rightarrow g} H^\circ(T)$ en fonction de $\frac{d \ln P}{dT}$ et des autres données.
- 1.5.** Calculer les enthalpies standard de vaporisation ($\Delta_{\text{vap}} H^\circ$), de sublimation ($\Delta_{\text{sub}} H^\circ$) et de fusion ($\Delta_{\text{fus}} H^\circ$) au point triple. On supposera $\Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ(T)$ indépendante de la température T .

2. Production et stockage de l'ammoniac

La synthèse du gaz ammoniac est réalisée dans un réacteur chimique par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote. Le schéma de la figure 2 donne le principe d'une installation de production de l'ammoniac.

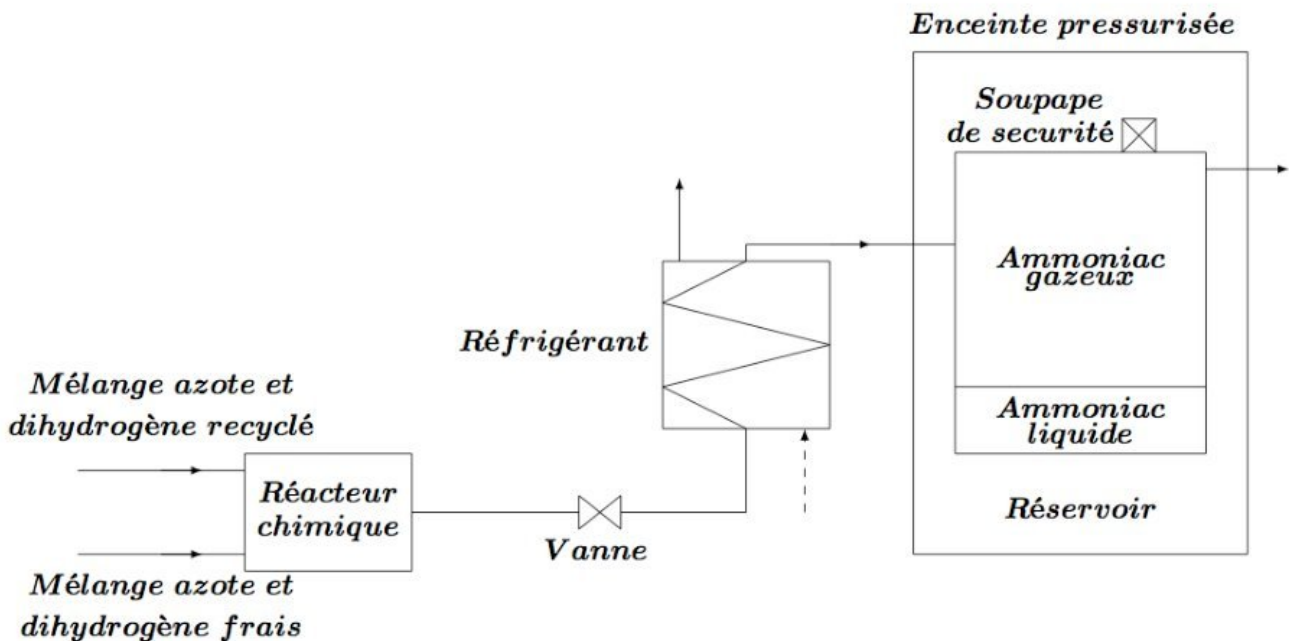


Figure 2 - Schéma de principe d'une installation de production d'ammoniac

Dans toute cette partie, on néglige le travail des forces de pesanteur ainsi que la variation d'énergie cinétique subie par l'unité de masse du fluide devant les autres quantités d'énergie échangées. D'autre part, on considère une masse d'ammoniac $m = 1 \text{ kg}$ et on néglige tout frottement.

- 2.1.** Pour un fluide en écoulement permanent à travers diverses machines, le premier principe de la thermodynamique, relatif à l'unité de masse s'écrit :

$\Delta\left(h + \frac{1}{2}c^2 + gz\right) = w_u + q$ avec h l'enthalpie massique du système, c la vitesse macroscopique du fluide, z l'altitude et g l'accélération de pesanteur.

- 2.1.1.** Que représentent les grandeurs thermodynamiques w_u et q ?
- 2.1.2.** Que devient cette expression avec les hypothèses de l'énoncé ?
- 2.2.** L'ammoniac, **produit avec un débit** $d_m = 1500 \text{ kg.h}^{-1}$, sort du réacteur chimique à une température $T_1 = 423 \text{ K}$ et sous une pression $P_1 = 75 \text{ bars}$. Il traverse alors une vanne où il subit une détente isenthalpique amenant sa pression à une valeur $P_2 = 25 \text{ bars}$.
- Le document donné en **annexe (figure 3)** représente le diagramme de MOLLIER de l'ammoniac (**Il est à rendre avec le cahier de rédaction**). À chaque utilisation de ce diagramme, on justifiera les réponses et les valeurs trouvées.
- 2.2.1.** Quelles sont les conditions pour que la détente dans la vanne soit isenthalpique ?
- 2.2.2.** On désigne par A le point représentant l'état du gaz à la sortie du réacteur et B le point représentant l'état du gaz à la sortie de la vanne. Placer ces deux points sur le diagramme de MOLLIER.
- 2.2.3.** Que vaut la température T_2 du gaz à la sortie de la vanne ?
- 2.3.** L'ammoniac entre ensuite dans un réfrigérant où il est refroidi sous pression constante P_2 jusqu'à atteindre un titre en vapeur $x = 0,25$ à la sortie du réfrigérant (point C). Pour des raisons de sécurité, les rejets de l'ammoniac dans l'atmosphère sont interdits. L'ammoniac est alors stocké dans un réservoir placé dans une grande enceinte pressurisée à une pression $P_{ext} = 6 \text{ bars}$.
- 2.3.1.** Placer le point C sur le diagramme de MOLLIER. En déduire la température T_s de l'ammoniac dans le réservoir de stockage.
- 2.3.2.** Calculer, à l'aide du diagramme et en justifiant soigneusement la démarche, la chaleur q cédée par un kilogramme d'ammoniac au réfrigérant.
- 2.4.** Le réservoir de stockage est muni d'une soupape de sécurité qui permettrait d'évacuer la totalité du débit d'ammoniac produit dans le réacteur, en cas d'incident. On assimile cette soupape de sécurité à une tuyère convergente. On suppose, pour simplifier, que l'écoulement de l'ammoniac gazeux dans la tuyère est unidimensionnel, permanent et isentropique (figure 4).

Le gaz entre dans la tuyère en $x=0$ avec une vitesse $c(0)=c_0$ négligeable, une pression $P(0)=P_0$, une température $T(0)=T_0$ et une masse volumique $\rho(0)=\rho_0$. À l'abscisse x , ces grandeurs sont notées respectivement $c(x)$, $P(x)$, $T(x)$ et $\rho(x)$. La section de la tuyère en x est notée $S(x)$. On note D_m le débit massique de l'ammoniac gazeux et M sa masse molaire.

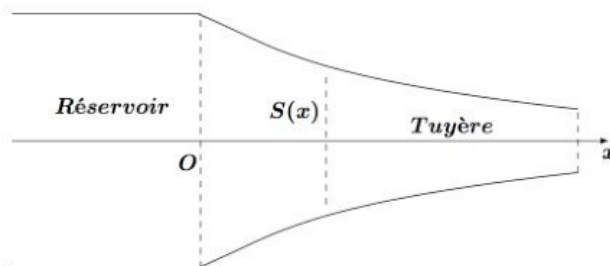


Figure 4

- 2.4.1.** Déterminer la relation existant entre l'enthalpie massique $h(x)$, $h(0)=h_0$, c_0 et $c(x)$.
- 2.4.2.** Exprimer $\Delta h = h(x) - h_0$ en fonction de $T(x)$ et des autres données.
- 2.4.3.** Au cours d'une transformation isentropique, deux des variables d'état d'un gaz sont liées par une relation appelée équation des adiabates (ou relation de Laplace) ; établir l'équation des adiabates relative aux variables P et T .
- 2.4.4.** Sachant que la vitesse d'entrée c_0 est négligeable face aux vitesses acquises dans la tuyère, déterminer alors l'expression de la vitesse $c(x)$ à l'abscisse x en fonction de $\theta = \frac{P(x)}{P_a}$, R , γ , M et T_0 . Cette dernière approximation revient à dire que la section d'entrée S_0 est très grande face à la section de sortie.
- 2.4.5.** Exprimer la relation entre D_m , $\rho(x)$, $c(x)$ et $S(x)$.
- 2.4.6.** Exprimer $\rho(x)$ en fonction de $T(x)$ et de $P(x)$ et des autres données.
- 2.4.7.** Montrer que le débit D_m peut s'écrire : $D_m = k_1 \theta^{1/\gamma} \sqrt{1 - \theta^\gamma} S$, où $S = S(x)$ et k une constante que l'on exprimera en fonction des données.
- 2.4.8.** Tout au long de la tuyère, la pression du gaz diminue ($0 < \theta \leq 1$). En étudiant les variations de $S(x)$ en fonction de x , on montre que si le rapport θ est supérieur à $\theta_c = \frac{P_c}{P_0}$, la section $S(x)$ est décroissante (tuyère convergente). Établir l'expression de P_c , appelée la pression critique d'une

vapeur au col d'une tuyère convergente, en fonction de γ et de, P_0 , la pression dans le réservoir.

- 2.5.** On s'intéresse dans cette partie au stockage de l'ammoniac dans un réservoir de capacité $V = 40\text{m}^3$ ne contenant que de l'ammoniac pur. La température du stockage est $T_s' = 293\text{K}$.

On donne :

- Masse volumique de l'ammoniac liquide à 293K : $\rho_l = 0,72\text{g.cm}^{-3}$.
- Pression de vapeur saturante de l'ammoniac à 293K : $P_s = 8,6.10^5\text{Pa}$.

- 2.5.1.** Exprimer littéralement puis calculer numériquement pour une température de 293K les volumes massiques v_l et v_g des phases, liquide et gaz, de l'ammoniac dans un mélange diphasé en fonction des données.

- 2.5.2.** Reproduire l'allure du schéma du diagramme de Clapeyron d'un fluide (figure 5) et y faire apparaître trois isotherme $T_1 < T_c$, $T_2 = T_c$ et $T_3 > T_c$. Identifier la courbe d'ébullition et celle de rosée. Indiquer les domaines d'existence du liquide et de la vapeur.

- 2.5.3.** Comment change la composition lorsque la température passe de T_1 à T_2 à volume constant ?

- 2.5.4.** Expliquer pourquoi le stockage d'un fluide dans de bonnes conditions de sécurité nécessite que le volume massique du fluide transporté soit supérieur au volume critique.

- 2.5.5.** Sachant que la masse volumique critique de l'ammoniac est $\rho_c = 0,26\text{g.cm}^{-3}$, déterminer la masse maximale $m_{\max}$ d'ammoniac que l'on peut stocker dans le réservoir.

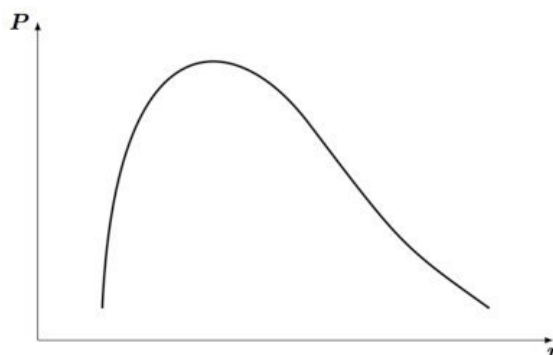


Figure 5

- 2.5.6.** Calculer la masse maximale $m'_{\max}$ à partir de laquelle l'ammoniac dans le réservoir se trouve uniquement sous forme gazeuse ?

- 2.5.7.** Une masse $m = 2,0.10^3\text{kg}$ d'ammoniac se trouve dans le réservoir. Calculer le titre massique x_l de l'ammoniac liquide. En déduire la masse m_l de l'ammoniac liquide.

3. Application : étude d'un système réfrigérant à ammoniac

L'ammoniac R717 est utilisé dans une machine frigorifique. Dans cette machine, 1kg du fluide décrit le cycle réversible constitué des étapes suivantes :

- La vapeur saturée sèche subit dans le compresseur une compression isentropique l'amenant de l'état $E_1(T_1 = 263K, P_1 = 2,9bar)$ à l'état $E_2(T_2, P_2 = 10bar)$;
- La vapeur sèche obtenue en E_2 subit dans le condenseur un refroidissement isobare jusqu'en $E_3(T_3 = 298K, P_3)$, puis une liquéfaction totale à cette température ; on a alors le liquide saturant (état $E_4(T_4, P_4)$) ;
- Le fluide sortant du condenseur est détendu dans le détendeur supposé adiabatique jusqu'à l'état $E_5(T_5, P_1)$. Un détendeur ne contient pas de parties mobiles, si bien que le fluide n'y reçoit aucun travail mécanique.
- Le liquide restant se vaporise totalement dans l'évaporateur pour un retour à l'état E_1 où la vapeur saturante est sèche. La chaleur absorbée par le fluide dans l'évaporateur sert à refroidir une chambre froide.

- 3.1. Justifier que la transformation dans le détendeur est isenthalpique.
- 3.2. Calculer, en justifiant, les températures T_2 , T_4 et T_5 et les pressions P_3 et P_4 .
- 3.3. Calculer le travail de transvasement w_{12} reçu par un kilogramme de fluide lors de la compression isentropique $E_1 \rightarrow E_2$.
- 3.4. Calculer la chaleur q_{51} reçue par un kilogramme d'ammoniac dans l'évaporateur.
- 3.5. Sachant que la chaleur reçue par l'ammoniac doit être de $Q_{51} = 90,0.10^3 kJ$ par heure pendant la phase d'évaporation, $E_5 \rightarrow E_1$, calculer le débit massique D_m (en $kg.h^{-1}$) d'ammoniac nécessaire pour assurer le refroidissement du milieu pendant cette phase ($E_5 \rightarrow E_1$).
- 3.6. Calculer la puissance théorique absorbée P_{co} par le compresseur.
- 3.7. En déduire l'efficacité e de cette machine frigorifique.

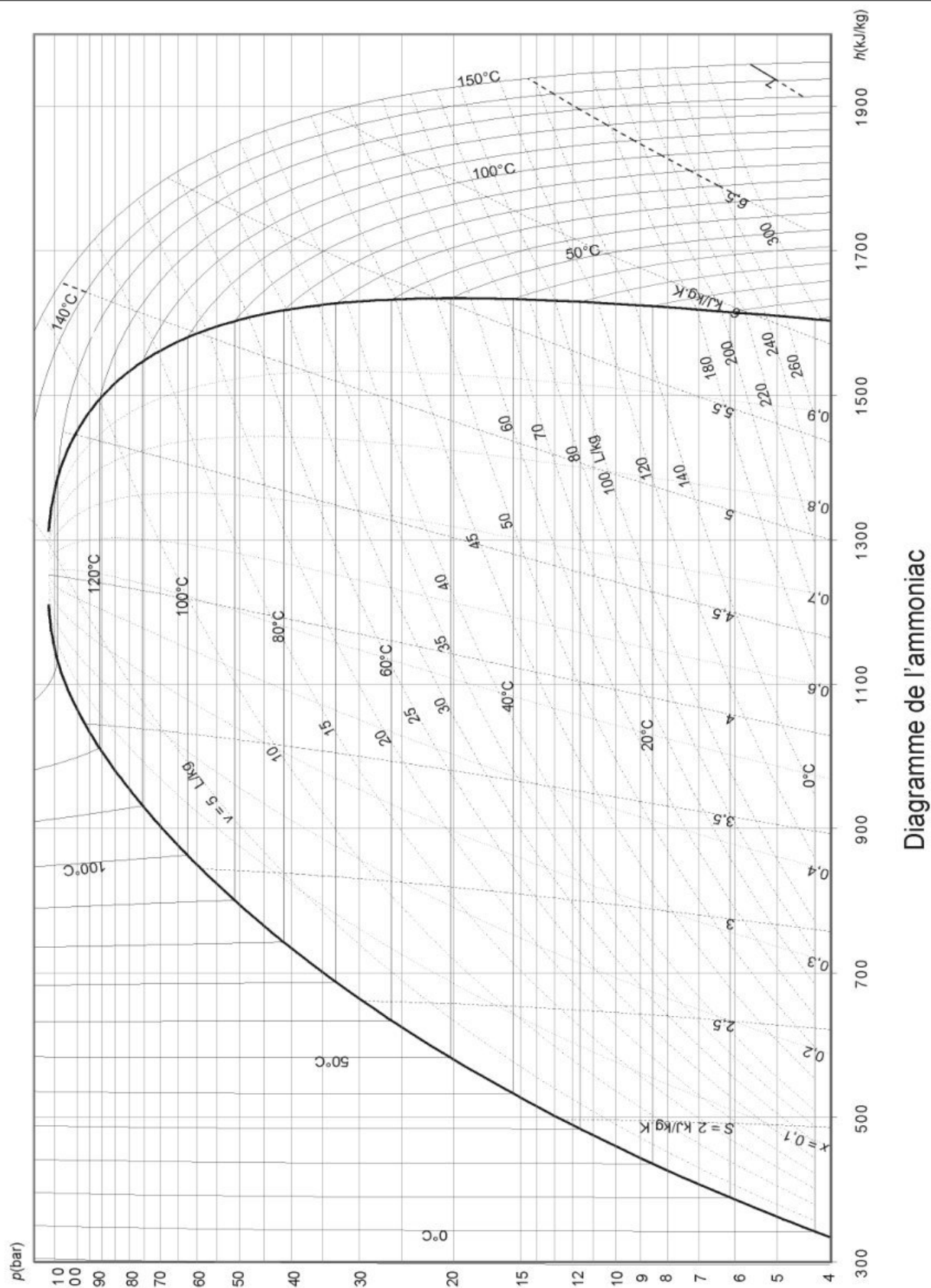


Figure 3 - Diagramme de MOLIER (**À rendre avec le cahier de rédaction**)