

1 L'aspirine : un acide

L'aspirine est considérée comme un monoacide AH de base conjuguée A^- . On suppose qu'il est faible. On prépare une solution aqueuse d'aspirine de concentration initiale (on peut aussi dire concentration apportée) $C_i = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et on mesure le pH à l'équilibre chimique. On trouve $\text{pH} = 2,9$.

1. Montrer que l'aspirine est bien un acide faible.
2. Déterminer son pK_A .
3. Déterminer le taux de dissociation $\alpha = \frac{C_i - [AH]_{\text{éq}}}{C_i}$ de l'aspirine à l'équilibre.

On rappelle que la conductivité électrique d'une solution aqueuse suffisamment diluée contenant plusieurs types d'ions A_k à la concentration C_k s'écrit :

$$\gamma = \sum_k \lambda^0(A_k) C_k$$

où $\lambda^0(A_k)$ est la conductivité ionique molaire des ions A_k .

4. a) Montrer que la mesure de la conductivité électrique γ de la solution peut permettre de mesurer ce taux de dissociation α .
- b) Application numérique. On donne à 25°C :

Espèce	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$
$\lambda^0 \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	$350,0 \times 10^{-4}$	$198,4 \times 10^{-4}$	$32,4 \times 10^{-4}$

Calculer γ .

2 Production de diazote liquide par le procédé de Linde (1900) - Mines Ponts

On se propose d'étudier une installation de production en continu de diazote N_2 liquide, fonctionnant en régime stationnaire (permanent). Le schéma de principe de l'installation est proposé sur la figure 1. Les réponses aux questions exigent la prise en compte de l'ensemble des données décrivant l'installation ainsi que du diagramme $(h, \ln(P))$ du diazote fourni en annexe.

Données numériques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$
- Masse molaire du diazote : $M = 28 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Données pour l'équilibre liquide - gaz :

P (bar)	$T_{\text{éb}}(P)$ (K)	h_{liq} (kJ.kg ⁻¹)	h_{gaz} (kJ.kg ⁻¹)
1	77	- 122	77,2

Hypothèses de travail :

- L'eau liquide est assimilée à une phase condensée idéale de capacité thermique massique $c_e = 4,19 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$, supposée constante.
- Le diazote gazeux est assimilé à un gaz parfait diatomique quelle que soit la pression, de capacité thermique massique à pression constante : $c_P = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}$

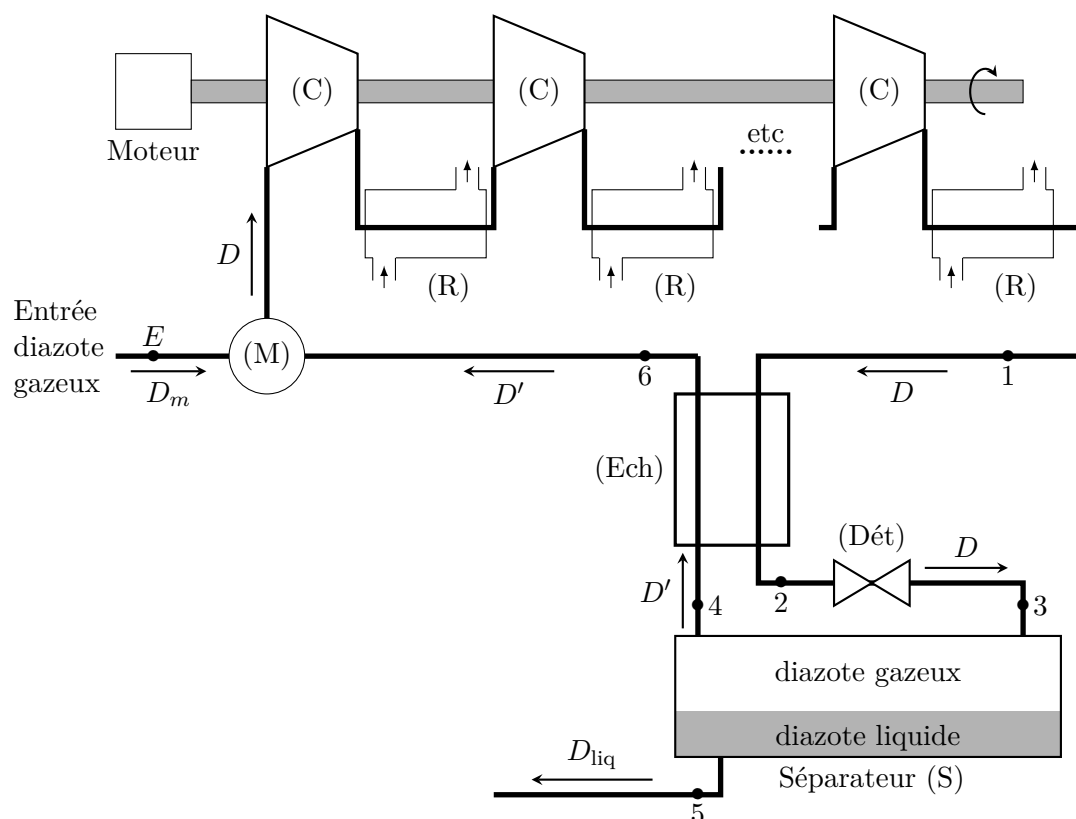


FIGURE 1 – Procédé de Linde de fabrication de diazote liquide.

Variation d'entropie massique d'un gaz parfait :

$$s(T_2, P_2) - s(T_1, P_1) = c_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{R}{M} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Du diazote gazeux entre en continu dans la machine avec un débit massique D_m , dans les conditions $P_E = 1,00$ bar et $T_E = 300$ K. Il atteint un mélangeur (M) où on le mélange avec du diazote gazeux de débit D' dans les mêmes conditions P_E, T_E . En sortie du mélangeur (M), le débit massique de diazote gazeux est donc $D = D_m + D'$, toujours dans les conditions P_E et T_E .

Après passage par le mélangeur, le diazote gazeux traverse une série d'étages de compression ; chacun de ces étages est constitué d'un compresseur adiabatique (C) suivi d'un réfrigérant isobare (R) à circulation d'eau froide ; en sortie du réfrigérant, le diazote gazeux est ramené à une température égale à T_E .

Les N étages compresseur-réfrigérant sont identiques ; ainsi le rapport de compression

$$r = \frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}}$$

est le même pour chacun des N compresseurs. Après la traversée du dispositif, le diazote atteint donc le point 1 à la pression $P_1 = r^N P_E = 100$ bar et à la température $T_1 = T_E$.

L'eau liquide utilisée dans chacun des réfrigérants circule à la pression constante de 1,00 bar. La température de l'eau à l'entrée de chaque dispositif de refroidissement est $T_e = 280$ K.

Le diazote gazeux aborde entre les points 1 et 2 un échangeur thermique à contre-courant le long duquel il subit un refroidissement isobare ; à sa sortie, le fluide est dans l'état $P_2 = P_1$ et à la température T_2 .

Ce refroidissement est suivi d'une détente isenthalpique dans un détenteur (Dét) adiabatique et sans pièces mobiles. Au point 3 le diazote est un mélange liquide-gaz à la pression $P_3 = 1$ bar et à la température $T_3 = 77$ K. La fraction massique en gaz du mélange est notée x .

Comme la fraction massique $1 - x$ de diazote liquéfié est faible, on extrait seulement du séparateur (S) un débit massique D_{liq} modeste de diazote liquide dans les conditions $P_5 = 1$ bar et $T_5 = 77$ K. Le diazote gazeux recyclé est renvoyé avec un débit massique D' vers l'échangeur (E). Au point 4, le diazote est donc gazeux dans les conditions $P_4 = 1,00$ bar et $T_4 = 77$ K.

Dans l'échangeur (Ech), il se réchauffe à pression constante et arrive au point 5 dans les conditions $P_6 = 1,00$ bar, $T_6 = 300$ K.

2.1 Dimensionnement des étages de compression

Pour des raisons techniques, on impose deux limites de fonctionnement :

- la température du diazote gazeux ne doit en aucun point des étages de compression dépasser $T_{\text{max}} = 400$ K ;
- la température de l'eau de refroidissement ne doit pas dépasser $T'_{\text{max}} = 350$ K en sortie des réfrigérants (R).

- 1) Que vaut le rapport $\gamma = c_P/c_V$ des capacités thermiques du diazote ? On admet que les compresseurs fonctionnent de manière réversible. Déterminer la valeur de T_{sortie} en fonction de T_E , P_E , P_1 , N et γ . En déduire la valeur minimale de N compatible avec les exigences décrites ci-dessus.

Dans la suite on adoptera $N = 5$.

- 2) Calculer r et T_{sortie} dans ce cas.
- 3) Si on prenait en compte le caractère irréversible du fonctionnement des compresseurs sans changer la valeur de r , faudrait-il augmenter ou diminuer N ? On justifiera la réponse.
- 4) On note D_{eau} le débit massique du courant d'eau liquide circulant dans chaque réfrigérant (R). Déterminer grâce à un bilan enthalpique la température de l'eau $T_{S,\text{eau}}$ en sortie de (R), en fonction de c_P , c_e , T_E , T_{sortie} et T_e . En déduire l'expression du rapport D_{eau}/D minimal compatible avec les exigences ci-dessus. Faire l'application numérique.

2.2 Dimensionnement de l'échangeur (Ech)

On utilisera dans cette partie les données du tableau de l'équilibre liquide-gaz ainsi que le diagramme $(h, \ln(P))$ fourni.

- 5) Exprimer h_3 en fonction de x et des enthalpies massiques du diazote liquide et gazeux notées $h_{\text{liq}}(P_3)$ et $h_{\text{gaz}}(P_3)$.
- 6) Le séparateur (S) utilisé est un appareil sans parties mobiles et calorifugé (adiabatique).
 - a) Justifier que $D_{\text{liq}} = D_m$
 - b) À l'aide d'un bilan enthalpique appliqué à (S), relier x , D et D' .
- 7) Par un bilan enthalpique appliqué à (Ech), déterminer x en fonction de h_1 , h_6 et $h_{\text{liq}}(P_3)$.
- 8) En exploitant le diagramme $(h, \ln(P))$ du diazote fourni, déterminer les valeurs de h_1 , h_6 . En déduire la valeur numérique de x avec deux chiffres significatifs. Déterminer alors la température T_2 du diazote au point 2.

- 9)** Placer les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sur le diagramme $(h, \ln(P))$ à rendre avec la copie.
- 10)** La production de diazote liquide s'effectue avec un débit massique $D_m = 3,0 \times 10^{-2} \text{ kg.s}^{-1}$.
En déduire la puissance utile P_u qui est nécessaire au fonctionnement de l'ensemble des N compresseurs (C). La calculer numériquement.