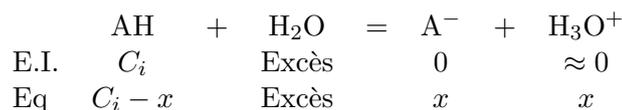


## 1 L'aspirine : un acide

L'aspirine est considérée comme un monoacide AH de base conjuguée A<sup>-</sup>. On suppose qu'il est faible. On prépare une solution aqueuse d'aspirine de concentration initiale (on peut aussi dire concentration apportée) C<sub>i</sub> = 5,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et on mesure le pH à l'équilibre chimique. On trouve pH = 2,9.

1. Montrer que l'aspirine est bien un acide faible.

Il faut montrer que la réaction :



est limitée (non totale). Dans l'état initial, la concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est quasi-nulle (en fait elle vaut 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> en raison de l'autoprotolyse de l'eau). On a :

$$x = [A^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}} = C^o 10^{-\text{pH}} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :  $[AH]_{\text{eq}} = C_i - x = 4,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \neq 0$ . L'acide n'est donc *pas totalement dissocié* : il est faible.

2. Déterminer son pK<sub>A</sub>.

La constante d'équilibre de la réaction précédente est K<sub>A</sub>. On écrit la L.A.M. :

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{eq}} [H_3O^+]_{\text{eq}}}{C^o [AH]_{\text{eq}}} = \frac{x^2}{C_i - x} \stackrel{\text{AN}}{=} 3,74 \times 10^{-4}$$

et donc :  $\text{pK}_A = -\log K_A = 3,43$

3. Déterminer le taux de dissociation  $\alpha = \frac{C_i - [AH]_{\text{eq}}}{C_i}$  de l'aspirine à l'équilibre.

$\alpha \approx 0,23 = 23 \%$  (la machine à calculer donne 0,136)

On rappelle que la conductivité électrique d'une solution aqueuse suffisamment diluée contenant plusieurs types d'ions A<sub>k</sub> à la concentration C<sub>k</sub> s'écrit :

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

où  $\lambda^0(A_k)$  est la conductivité ionique molaire des ions A<sub>k</sub>.

4. a) Montrer que la mesure de la conductivité électrique  $\gamma$  de la solution peut permettre de mesurer ce taux de dissociation  $\alpha$ .

Si x est l'avancement volumique de la réaction tel qu'introduit à la question 1. alors  $x = C_i \alpha$ . Les espèces ioniques présentes dans la solution sont A<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> (cette dernière venant de l'autoprotolyse de l'eau). Comme :

$$[OH^-]_{\text{eq}} = \frac{(C^o)^2 K_e}{[H_3O^+]_{\text{eq}}} = \frac{10^{-14}}{1,26 \times 10^{-3}} = 7,9 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

on peut s'attendre à ce que la contribution des ions hydroxydes soit négligeable. On a donc :

$$\begin{aligned} \gamma &= \lambda^0(A^-) [A^-]_{\text{eq}} + \lambda^0(H_3O^+) [H_3O^+]_{\text{eq}} + \underbrace{\lambda^0(OH^-) [OH^-]_{\text{eq}}}_{\text{négligeable}} \\ &= (\lambda^0(A^-) + \lambda^0(H_3O^+)) C_i \alpha \end{aligned}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{\gamma}{C_i (\lambda^0(\text{A}^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+))}$$

ce qui permet de trouver  $\alpha$ .

b) *Application numérique. Calculer  $\gamma$ .*

Dans les calculs avec les conductivités **il faut faire très attention aux unités !**. Les concentrations doivent être exprimées en mol/m<sup>3</sup> (et pas en mol.L<sup>-1</sup>!). On a donc  $C_i = 5,5 \text{ mol.m}^{-3}$  et donc :

$$\gamma = 0,23 \times 5,5 \times (350,0 + 32,4) \times 10^{-4} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ S} = 48 \text{ mS}$$

Remarque : on vérifie que la contribution des ions OH<sup>-</sup> est totalement négligeable.

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

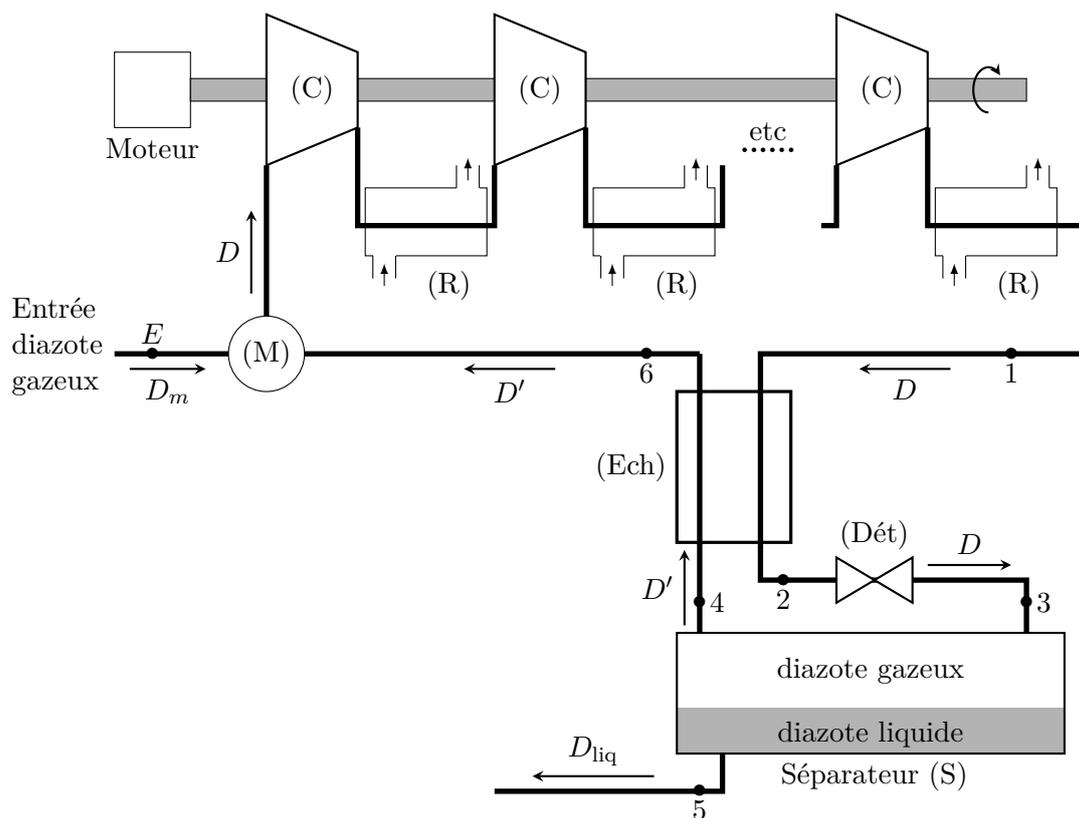


FIGURE 1 – Procédé de Linde de fabrication de diazote liquide.

### 2.1 Dimensionnement des étages de compression

- 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  $T_{\text{sortie}}$  en fonction de  $T_E$ ,  $P_E$ ,  $P_1$ ,  $N$  et  $\gamma$ . En déduire la valeur minimale de  $N$  compatible avec les exigences décrites ci-dessus.*

Pour un gaz parfait diatomique :  $\gamma = 7/5 = 1,40$ .

Le rapport de compression  $r$ , identique pour chaque compresseur, est donné par :

$$r = \left( \frac{P_1}{P_E} \right)^{1/N}$$

De plus, chaque compresseur fonctionne de manière adiabatique et réversible, donc isentropique. Comme le fluide est un gaz parfait on peut utiliser la loi de Laplace :  $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cste}$ . La température à l'entrée de chaque compresseur étant  $T_E$  et en sortie elle est  $T_{\text{sortie}}$ . Il vient :

$$T_{\text{sortie}}^\gamma P_{\text{sortie}}^{1-\gamma} = T_E^\gamma P_{\text{entrée}}^{1-\gamma} \quad \text{d'où} \quad T_{\text{sortie}} = T_E r^{(\gamma-1)/\gamma} = T_E \left( \frac{P_1}{P_E} \right)^{\frac{\gamma-1}{N\gamma}}$$

On veut  $T_{\text{sortie}} < T_{\text{max}}$  donc :

$$\left( \frac{P_1}{P_E} \right)^{\frac{\gamma-1}{N\gamma}} < \frac{T_{\text{max}}}{T_E} \iff \frac{\gamma-1}{N\gamma} < \frac{\ln\left(\frac{T_{\text{max}}}{T_E}\right)}{\ln\left(\frac{P_1}{P_E}\right)}$$

d'où :

$$N > \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\ln\left(\frac{P_1}{P_E}\right)}{\ln\left(\frac{T_{\text{max}}}{T_E}\right)} = 4,57$$

Il faut donc utiliser *au minimum 5 compresseurs*.

- 2) Calculer  $r$  et  $T_{\text{sortie}}$  dans le cas où  $N = 5$ .

$$r = 2,5 \quad \text{et} \quad T_{\text{sortie}} = 390 \text{ K}$$

- 3) Intuitivement, il faudrait augmenter  $N$  car l'irréversibilité dégrade toujours les performances. Plus précisément, un bilan entropique massique au niveau d'un compresseur conduit à :

$$s_{\text{sortie}} - s_{\text{entrée}} = s_{\text{Ech}} + s_C = s_C > 0$$

(l'entropie échangée étant nulle puisque les compresseurs fonctionnent de manière adiabatique). Or :

$$s_{\text{sortie}} - s_{\text{entrée}} = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_{\text{sortie}}}{T_E}\right) - \frac{R}{M} \ln(r)$$

d'où :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_{\text{sortie}}}{T_E}\right) - \ln(r) = \frac{M}{R} s_C \iff \ln\left[\left(\frac{T_{\text{sortie}}}{T_E}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \frac{1}{r}\right] = \frac{M}{R} s_C$$

ce qui conduit à :

$$r = \left(\frac{T_{\text{sortie}}}{T_E}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} e^{-Ms_C/R} < \left(\frac{T_{\text{max}}}{T_E}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \underbrace{e^{-Ms_C/R}}_{<1} < \left(\frac{T_{\text{max}}}{T_E}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = r_{\text{rév}}$$

Le taux de compression de chaque compresseur doit donc être diminué par rapport à celui du fonctionnement réversible. Il s'agit donc d'augmenter le nombre de compresseurs pour arriver à la même pression finale  $P_1 = 100$  bar.

- 4) On note  $D_{\text{eau}}$  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  $c_P$ ,  $c_e$ ,  $T_E$ ,  $T_{\text{sortie}}$  et  $T_e$ . En déduire l'expression du rapport  $D_{\text{eau}}/D$  minimal compatible avec les exigences ci-dessus. Faire l'application numérique.

Dans ce genre de situation il faut raisonner avec des grandeurs par unité de temps (et surtout pas massiques). La puissance thermique  $P_{\text{th}}$  cédée par l'azote ( $< 0$  puisque l'azote se refroidit) est intégralement reçue par l'eau du circuit de refroidissement. Les bilans enthalpiques dans un réfrigérant donnent :

$$D c_P (T_E - T_{\text{sortie}}) = P_{\text{th}} \quad \text{et} \quad D_{\text{eau}} c_e (T_{S,\text{eau}} - T_e) = -P_{\text{th}}$$

et donc :

$$D c_P (T_E - T_{\text{sortie}}) = -D_{\text{eau}} c_e (T_{S,\text{eau}} - T_e)$$

soit :

$$\boxed{\frac{D_{\text{eau}}}{D} = \frac{c_P}{c_e} \frac{T_{\text{sortie}} - T_E}{T_{S,\text{eau}} - T_e} > \frac{c_P}{c_e} \frac{T_{\text{sortie}} - T_E}{T'_{\text{max}} - T_e} = 0,32}$$

## 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  $h_{\text{gaz}}(P_3)$ .

Au point 3, le diazote est sous forme d'un mélange liquide-gaz à la pression  $P_3$ . Le théorème des moments pour l'enthalpie donne :

$$\boxed{h_3 = x h_{\text{gaz}}(P_3) + (1 - x) h_{\text{liq}}(P_3)}$$

- 6) Le séparateur ( $S$ ) utilisé est un appareil sans parties mobiles et calorifugé (adiabatique).

- a) Justifier que  $D_{\text{liq}} = D_m$ .

La conservation du débit massique s'écrit :

- Séparateur (S) :  $D = D' + D_{\text{liq}}$ .
- Mélangeur (M) :  $D = D_m + D'$ .

Ceci entraîne automatiquement que :  $\boxed{D_{\text{liq}} = D_m}$ .

- b) À l'aide d'un bilan enthalpique appliqué à ( $S$ ), relier  $x$ ,  $D$  et  $D'$ .

Le séparateur (S) est une machine à plusieurs entrées et sorties, sans pièces mécaniques mobiles et adiabatique. On en déduit que :

$$D' h_4 + D_{\text{liq}} h_5 - D h_3 = P_u(S) + P_{\text{th}}(S) = 0$$

En outre :

- au point 4, le diazote est gazeux à  $P_4 = P_3 = 1,00$  bar et à la température  $T_4 = T_3 = 77$  K qui est la température de l'équilibre liquide-gaz sous  $P_3$  : le gaz en 4 est donc du **gaz sec - saturant** (point sur la courbe de rosée) :  $h_4 = h_{\text{gaz}}(P_3)$ .

- au point 5, le diazote est liquide à  $P_5 = P_3 = 1,00$  bar et à la température  $T_5 = T_3 = 77$  K : point sur la courbe d'ébullition et  $h_5 = h_{\text{liq}}(P_3)$ .

Avec la valeur de  $h_3$  obtenue à la question a) et le fait que  $D_{\text{liq}} = D - D'$ , on trouve :

$$D' h_{\text{gaz}}(P_3) + (D - D') h_{\text{liq}}(P_3) - D x h_{\text{gaz}}(P_3) - D(1 - x) h_{\text{liq}}(P_3) = 0$$

donc :

$$D' (h_{\text{gaz}}(P_3) - h_{\text{liq}}(P_3)) = D x (h_{\text{gaz}}(P_3) - h_{\text{liq}}(P_3))$$

ce qui se simplifie en :  $\boxed{D' = x D}$  (et  $D_{\text{liq}} = (1 - x)D$ ).

- 7) Par un bilan enthalpique appliqué à (Ech), déterminer  $x$  en fonction de  $h_1$ ,  $h_6$  et  $h_{\text{liq}}(P_3)$ .

L'échangeur est une machine à plusieurs entrées et sorties, sans pièces mécaniques mobiles et adiabatique. On en déduit que :

$$D' h_6 + D h_2 - D' h_4 - D h_1 = P_u(\text{Ech}) + P_{\text{th}}(\text{Ech}) = 0$$

donc :

$$D' (h_6 - h_4) + D (h_2 - h_1) = 0$$

De plus  $h_2 = h_3$  car le détendeur produit une détente isenthalpique,  $h_4 = h_{\text{gaz}}(P_3)$  et  $D' = x D$ , ce qui entraîne :

$$x (h_6 - h_{\text{gaz}}(P_3)) = h_1 - x h_{\text{gaz}}(P_3) - (1 - x) h_{\text{liq}}(P_3)$$

donc :

$$\boxed{x = \frac{h_1 - h_{\text{liq}}(P_3)}{h_6 - h_{\text{liq}}(P_3)}}$$

- 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.

- Le point 1 est à l'intersection de l'isobare  $P_1 = 100$  bar = 10 MPa et de l'isotherme  $T_E = 300$  K. On lit :  $h_1 \approx 290$  kJ.kg<sup>-1</sup>.
- Le point 6 est à l'intersection de l'isobare  $P_E = 1$  bar = 0,1 MPa et de l'isotherme  $T_E = 300$  K. On lit :  $h_6 \approx 310$  kJ.kg<sup>-1</sup>.

On en déduit :

$$\boxed{x = \frac{290 + 122}{310 + 122} = 0,95}$$

On peut alors placer le point 3 sur le diagramme  $(h, \ln(P))$  dans le mélange liquide-gaz à  $P_E = 1$  bar et avec  $x = 0,95$ . On lit alors  $h_3 \approx 65$  kJ.kg<sup>-1</sup>. On "remonte" alors au point 2 puisque  $h_2 = h_3$  et que  $P_2 = 100$  bar. On lit donc  $\boxed{T_2 \approx 155$  K

- 9) Placer les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sur le diagramme  $(h, \ln(P))$  à rendre avec la copie.

Il reste à placer les points 4 et 5 :

- 4 est sur la courbe de rosée à  $P_4 = P_3 = 1$  bar = 0,1 MPa.  $h_4 = 77,2$  kJ.kg<sup>-1</sup> donnée dans le tableau fourni avec l'énoncé.

- 5 est sur la courbe d'ébullition à  $P_5 = P_3 = 1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$ .  $h_5 = -122 \text{ kJ.kg}^{-1}$  donnée dans le même tableau.

**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.

Le débit massique dans le circuit des compresseurs est  $D$ . De  $D_m = D - D'$  avec  $D' = x D$ , on déduit :

$$D = \frac{D_m}{(1 - x)}$$

Un bilan-enthalpique appliqué à chaque compresseur donne (on suppose ici que le gaz est parfait) :

$$P_u(\text{Cp}) = D c_P (T_{\text{sortie}} - T_E)$$

(le compresseur étant adiabatique, la puissance thermique est nulle). Pour les  $N$  compresseurs, la puissance utile totale est donc :

$$P_u = N P_u(\text{Cp}) = N D c_P (T_{\text{sortie}} - T_E) = \frac{N D_m c_P (T_{\text{sortie}} - T_E)}{(1 - x)}$$

A.N. avec  $N = 5$ ,  $T_{\text{sortie}} = 390 \text{ K}$  et  $x = 0,95$  :  $P_u = 280 \text{ kW}$ .