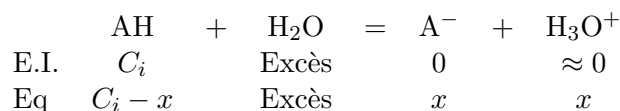


1 L'aspirine : un acide

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 = 5,5.10⁻³ mol.L⁻¹ 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 H₃O⁺ est quasi-nulle (en fait elle vaut 10⁻⁷ mol.L⁻¹ en raison de l'autoprotolyse de l'eau). On a :

$$x = [\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C^o 10^{-\text{pH}} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

2. Déterminer son pK_A.

La constante d'équilibre de la réaction précédente est K_A. On écrit la L.A.M. :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^o [\text{AH}]_{\text{eq}}} = \frac{x^2}{C_i - x} \stackrel{\text{AN}}{=} 3,74 \times 10^{-4}$$

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

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

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⁻, H₃O⁺ et OH⁻ (cette dernière venant de l'autoprotolyse de l'eau). Comme :

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = \frac{(C^o)^2 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{10^{-14}}{1,26 \times 10^{-3}} = 7,9 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned} \gamma &= \lambda^0(\text{A}^-) [\text{A}^-]_{\text{eq}} + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \underbrace{\lambda^0(\text{OH}^-) [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}_{\text{négligeable}} \\ &= (\lambda^0(\text{A}^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)) C_i \alpha \end{aligned}$$

d'où :

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

ce qui permet de trouver α .

b) *Application numérique. Calculer γ .*

Dans les calculs avec les conductivités **il faut faire très attention aux unités !**. Les concentrations doivent être exprimées en mol/m³ (et pas en mol.L⁻¹!). 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⁻ est totalement négligeable.

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

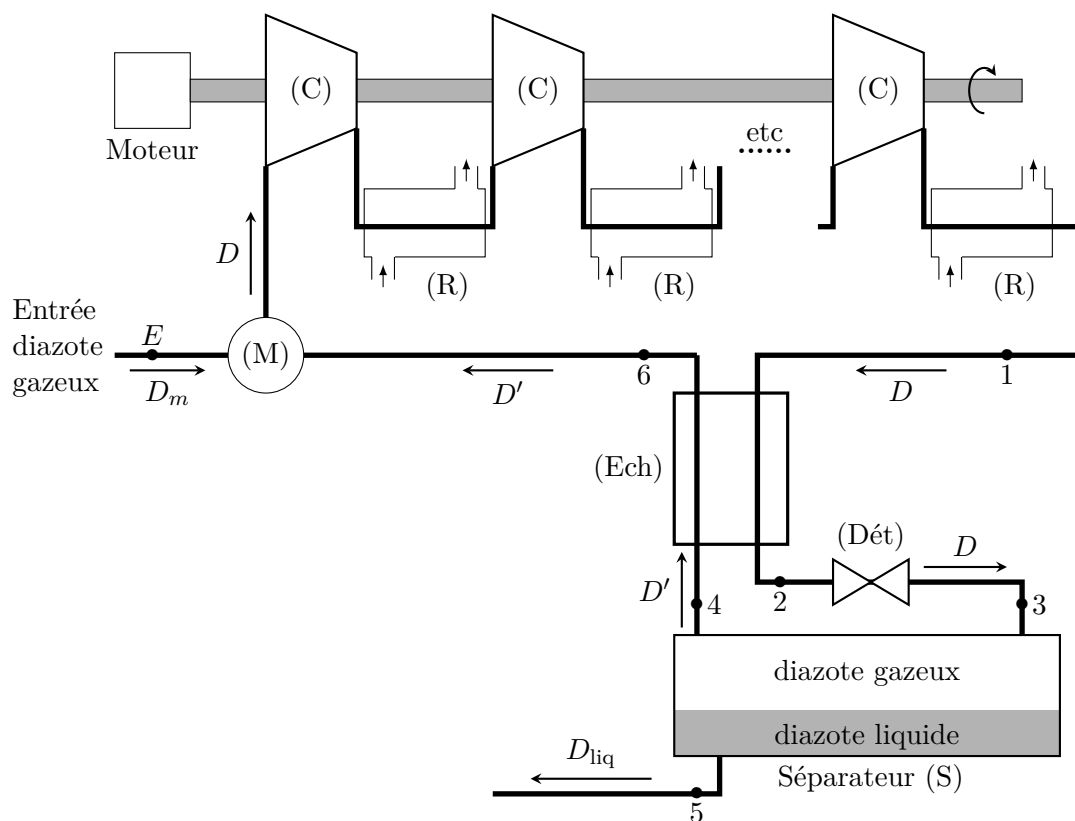


FIGURE 1 – Procédé de Linde de fabrication de diazote liquide.

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_{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.*

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_{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_{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_{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.

Dans ce genre de situation il faut raisonner avec des grandeurs par unité de temps (et surtout pas massiques). La puissance thermique P_{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⁻¹.
- 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⁻¹.

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⁻¹. 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⁻¹ 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 $x = 0,95$: $P_u = 280 \text{ kW}$.