Corrigé du DM n°4

1 Cinétique chimique en phase gazeuse

On va montrer que les données expérimentales présentées dans le tableau sont compatibles avec un ordre 2. La loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k\,[A]^2$$

On intègre cette équation par séparation des variables :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^2} = -2k\,\mathrm{d}t \quad \text{d'où} \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^2} = -2k\int_0^t \mathrm{d}t$$

ce qui implique :

$$\boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k\,t} \tag{1}$$

Cherchons maintenant la relation entre $[A]$ et la pression totale P. Dressons un tableau d'avancement pour cette réaction, x étant l'avancement volumique :

	2A	=	B
$t=0$	$[A]_0$		0
$t>0$	$[A]_0 - 2x$		x

Le nombre total de moles de gaz à l'instant t est : $n_g = [A]_0 - x$. À l'instant $t = 0$ il vaut $n_g(0) = [A]_0$. La pression totale est donnée par la loi des gaz parfaits ;

$$P = ([A]_0 - x)\;RT \quad \text{et} \quad P_0 = [A]_0\,RT$$

d'où on tire :

$$[A]_0 = \frac{P_0}{RT} \quad \text{et} \quad x = [A]_0 - \frac{P}{RT} = \frac{P_0 - P}{RT}$$

Il vient :

$$[A] = [A]_0 - 2x = \frac{2P - P_0}{RT}$$

L'équation (1) se transforme donc en :

$$\boxed{\frac{1}{2P - P_0} - \frac{1}{P_0} = \frac{2k}{RT}\,t}$$

Il faut donc vérifier que la grandeur $Y = \frac{1}{2P-P_0}$ est une fonction affine de t. Une régression linéaire conduit à un coefficient de corrélation $|r| = 0{,}99997959 > 0{,}99$, ce qui valide le modèle. La pente de la droite est alors :

$$\frac{2k}{RT} = 2{,}92 \times 10^{-7} \quad \text{d'où} \quad \boxed{k = 7{,}32 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^3.mol^{-1}.min^{-1}}}$$

Le temps de demi-réaction est alors solution de l'équation :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{2k\,[A]_0} = \frac{RT}{2k\,P_0}}$$

A.N. : $t_{1/2} \approx 34$ min

2 Cycle de Rankine d'une centrale nucléaire

T (°C)	P_{sat} (bar)	v_ℓ	v_g	h_ℓ	h_g	s_ℓ	s_g
63 (T_2)	0,23 (P_2)	$1{,}02.10^{-3}$		266	2615	0,877	7,85
295 (T_1)	80 (P_1)	$1{,}39.10^{-3}$	0,0234	1319	2757		5,74

1. a) *Calculer l'entropie massique de l'eau liquide s_ℓ à la température 295°C et sous la pression 80 bar.*

   Relation importante entre les différences d'entropies massique et différences d'enthalpie massiques, à connaître :

   $$\boxed{s_g(T) - s_\ell(T) = \frac{h_g(T) - h_\ell(T)}{T}}$$

   où T est la température du mélange liquide - vapeur. On a donc :

   $$\boxed{s_\ell(T_2) = s_g(T_2) - \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2} = 3{,}21 \text{ kJ.K}^{-1}\text{.kg}^{-1}}$$

   Attention : T_2 doit absolument être exprimée en Kelvin.

   b) *Sachant que la vapeur d'eau sous une pression de 0,23 bar et à la température de 63°C peut être considérée comme un gaz parfait, calculer son volume massique v_g. La masse molaire de l'eau est $M = 18$ g.mol^{-1}.*

   $P_2 = P_s(T_2) = 0{,}23$ bar, donc si on considère une masse m de gaz dans les conditions (T_2, P_2), ce qui correspond à $n = m/M$ moles de gaz (M masse molaire), occupant un volume V_g, on aura :

   $$V_g = \frac{m}{M}\frac{RT_2}{P_2} \implies \boxed{v_g = \frac{V_g}{m} = \frac{RT_2}{MP_2} = 6{,}75 \text{ m}^3\text{.kg}^{-1}}$$

   c) *Démontrer que la transformation $1 \to 2$ est isentropique.*

   On applique le second principe industriel (avec des grandeurs massiques par exemple) entre l'entrée et la sortie de la turbine. Celle-ci étant calorifugée (parois adiabatiques) : $s_{\text{éch}} = 0$ et comme son fonctionnement est réversible : $s_{\text{créée}} = 0$. On a donc :

   $$\boxed{s_2 - s_1 = s_{\text{éch}} + s_{\text{créée}} = 0 \quad \text{d'où} \quad s_1 = s_2}$$

2. *Tracer le cycle effectué par 1 kg d'eau sur un diagramme $(h, \ln P)$ puis sur le diagramme de clapeyron (v, P) en plaçant les points 1, 2, 3 et 4.*

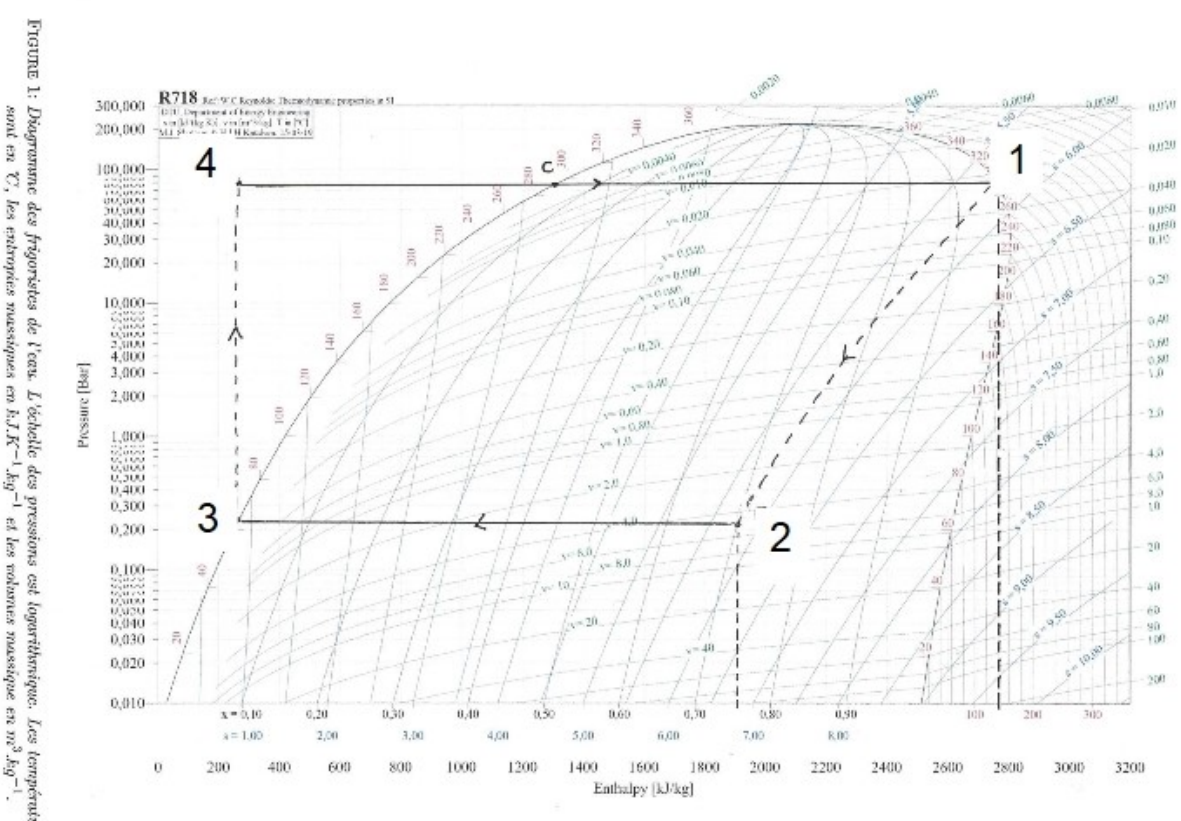
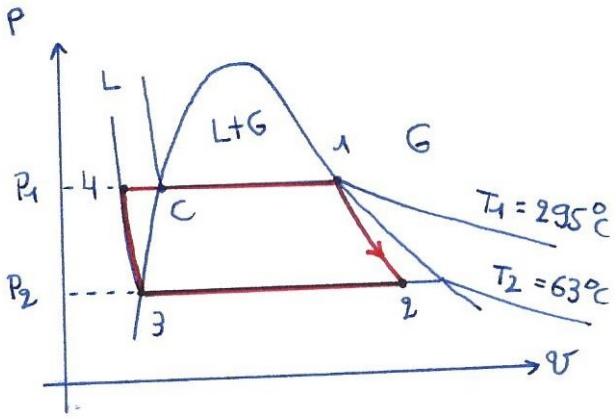


FIGURE 1 : *Diagramme des frigoristes de l'eau. L'échelle des pressions est logarithmique. Les températures sont en °C, les entropies massiques en $kJ.K^{-1}.kg^{-1}$ et les volumes massique en $m^3.kg^{-1}$.*



3. a) *Calculer le titre massique en vapeur dans l'état 2.*

Il faut utiliser ici le théorème des moments relatif à l'entropie massique. Le point 2 étant un mélange liquide - vapeur à T_2 :

$$s_2 = x_2\, s_g(T_2) + (1 - x_2)\, s_\ell(T_2)$$

avec $s_2 = s_1 = s_g(T_1)$ car 1 est sur la courbe de rosée, à la température T_1. On isole x_2 et on obtient :

$$\boxed{x_2 = \frac{s_g(T_1) - s_\ell(T_2)}{s_g(T_2) - s_\ell(T_2)} = \frac{5{,}74 - 0{,}877}{7{,}85 - 0{,}877} = 0{,}70}$$

b) *Déterminer le travail utile massique w_u cédé par le fluide dans la turbine. Application numérique.*

On applique donc le premier principe industriel à la turbine (avec des grandeurs massiques) :

$$h_2 - h_1 = q_{12} + w_u = w_u$$

puisque $q_{12} = 0$.

Or $h_1 = h_g(T_1) = 2757$ kJ.kg^{-1} et on peut calculer h_2 en utilisant le théorème des moments pour l'enthalpie :

$$\boxed{h_2 = x_2\, h_g(T_2) + (1 - x_2) h_\ell(T_2) = 1910 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

On en déduit :

$$\boxed{w_u = 1910 - 2757 = -847 \text{ kJ.kg}^{-1} < 0}$$

Remarque :

$w_u < 0$: c'est bien le fluide qui fournit du travail aux parties mobiles de la turbine.

4. *Montrer que le travail utile massique $w_u(P)$ dans la pompe est donné par :*

$$w_u(P) = v_\ell\,(P_4 - P_3)$$

Application numérique.

L'écoulement dans la pompe étant supposé adiabatique, on a : $q_{34} = 0$. Le premier principe industriel entraîne donc que :

$$h_4 - h_3 = w_u(P)$$

De plus, pour une phase condensée idéale et pour une transformation quasistatique fictive reliant les états 3 et 4 on a $\mathrm{d}h = c_\ell\,\mathrm{d}T + v_\ell\,\mathrm{d}P = v_\ell\,\mathrm{d}P$ puisque $\mathrm{d}T = 0$. Il s'ensuit que :

$$h_4 - h_3 = \int_{P_3}^{P_4} v_\ell\,\mathrm{d}P = v_\ell\,(P_4 - P_3)$$

et finalement :

$$\boxed{w_u(P) = v_\ell\,(P_4 - P_3)}$$

A.N. : $w_u(P) = 7{,}98$ kJ.kg^{-1}

5. a) *Calculer le transfert thermique massique q_{41} dans le passage dans le générateur de vapeur.*

L'échangeur thermique ne contient pas de parties mobiles ($w_u = 0$). Le premier principe industriel donne alors directement la chaleur massique échangée :

$$q_{41} = h_1 - h_4 = (h_1 - h_C) + (h_C - h_4)$$

On calcule les deux variations d'enthalpie séparément :

- $h_1 - h_C = h_g(T_1) - h_\ell(T_1) = 2\,757 - 1\,319 = 1\,438$ kJ.kg^{-1}.
- $h_C - h_4$: variation d'enthalpie du liquide lors d'un chauffage isobare. Sachant que le liquide peut être assimilé à une phase condensée idéale, dans une transformation quasistatique fictive reliant les états 4 et C on peut écrire :

$$\mathrm{d}h = c_\ell\,\mathrm{d}T + v_\ell\,\mathrm{d}P \quad \text{avec} \quad \mathrm{d}P = 0 \quad \Longrightarrow \quad h_C - h_4 = \int_{T_2}^{T_1} c_\ell\,\mathrm{d}T = c_\ell\,(T_1 - T_2)$$

On a donc :

$$\boxed{h_C - h_4 = c_\ell\,(T_2 - T_1) = 970 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

On obtient alors :

$$\boxed{q_{41} = 1\,438 + 970 \approx 2\,410 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

b) *Définir le rendement thermodynamique r de cette installation. Le comparer au rendement d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les sources froide $T_F = 63°C$ et chaude $T_C = 295°C$.*

Le rendement de cette installation est défini par :

$$\boxed{\eta = \frac{|w_u|}{q_{41} + w_u(P)} = \frac{847}{2410 + 7,98} = 0{,}35}$$

Dans ce calcul du rendement, le travail utile fourni dans la pompe qui comprime le fluide de $3 \to 4$ peut être négligé devant q_{41}.

Le rendement d'un cycle de Carnot moteur fonctionnant entre T_F et T_C est

$$\boxed{\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 0{,}41}$$

ce rendemant est supérieur à celui du cycle réel.