

Correction DS n°2

PSI 2021/2022

Durée 4 heures - Calculatrices **autorisées**

Thermodynamique - Statique des fluides - Chimie

I. — Dispositif de liquéfaction du diazote (Mines-Ponts)

I.A. — Dimensionnement des étages de compression

□ 1 — Pour un gaz parfait diatomique, on a $C_v = \frac{5nR}{2}$ et, d'après la relation de Mayer, $C_p = C_v + R = \frac{7nR}{2}$, soit $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

A l'entrée de chaque compresseur, le diazote est à la température T_E . La compression étant aussi adiabatique réversible, on a donc entre l'entrée et la sortie de chaque compresseur la relation de Laplace $P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{te}$. La température en sortie de compresseur vaut donc $T_{\text{sortie}} = T_E r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ où r est le taux de compression.

Sachant qu'on doit avoir $T_{\text{sortie}} < T_{\text{max}}$, le facteur de compression ne peut dépasser la valeur $r_{\text{max}} = \left(\frac{T_{\text{max}}}{T_E}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$.

Par ailleurs, sachant qu'on a $p_A = r^N p_E$, on a aussi $r = \left(\frac{p_A}{p_E}\right)^{1/N}$. Le nombre minimal de compresseur à installer N_{min} est donc tel que : $r_{\text{max}} = \left(\frac{p_A}{p_E}\right)^{1/N_{\text{min}}}$. En prenant le logarithme, on en déduit :

$$N_{\text{min}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\ln(p_A/p_E)}{\ln(T_{\text{max}}/T_E)}$$

A.N. On trouve $N_{\text{min}} = 4,57$. On prendra donc cinq étages et $r = 100^{1/5} = 2,51$ et $T_{\text{sortie}} = 390\text{K}$.

□ 2 — Si on suppose le réfrigérant globalement adiabatique (il n'y a pas de travail), on a d'après le premier principe pour les systèmes ouverts $D_{\text{eau}} c_e (T'_{\text{sortie}} - T_e) = \Phi_{N_2 \rightarrow \text{eau}} = -\Phi_{\text{eau} \rightarrow N_2} = +D \frac{7R}{2M} (T_E - T_{\text{sortie}})$, soit :

$$\left. \frac{D_{\text{eau}}}{D} \right|_{\text{min}} = \frac{7R}{2M} \frac{T_{\text{sortie}} - T_E}{c_e (T'_{\text{max}} - T_e)}$$

A.N. $\left. \frac{D_{\text{eau}}}{D} \right|_{\text{min}} = 0,32$

I.B. — Diagramme enthalpique du diazote

- 3 — \mathcal{C}_1 est une isotherme. À basse pression, l'hypothèse gaz parfait se justifie et h n'est fonction que de la température, les isenthalpes se confondent avec les isothermes, on a donc une asymptote verticale à basse pression.
- 4 — \mathcal{C}_2 est une isentrope. On a alors, dans la zone vapeur, $dh = v dp$, la pente de la courbe est bien positive.
- 5 — La courbe \mathcal{C}_3 se décompose en courbe de rosée à droite (vapeur à droite et mélange liquide-vapeur à gauche) et courbe d'ébullition à gauche (liquide à gauche et mélange à droite). Le point O est le point critique.
- 6 — \mathcal{C}_4 est la courbe isotitre. Le diazote en M est de titre $x = 0,1$ i.e. un mélange avec 10% de liquide et 90% de vapeur.

I.C. — Dimensionnement de l'échangeur (E)

- 7 — L'extensivité de l'enthalpie donne :

$$H_c = H_{\text{vap}} + H_{\text{liq}} \Rightarrow m h_c = m_{\text{vap}} h_{\text{vap}} + m_{\text{liq}} h_{\text{liq}} \Rightarrow h_c = (1-x) h_{\text{vap}} + x h_{\text{liq}}$$

- 8 — En D, on récupère la fraction vapeur du débit \mathcal{D} soit $\mathcal{D}' = (1-x)\mathcal{D}$ et de la même façon $\mathcal{D}_m = x\mathcal{D}$.
- 9 — Un bilan d'énergie sur l'échangeur adiabatique et sans partie mobile conduit à :

$$D'(h_E - h_{\text{vap}}) + D(h_B - h_A) = 0$$

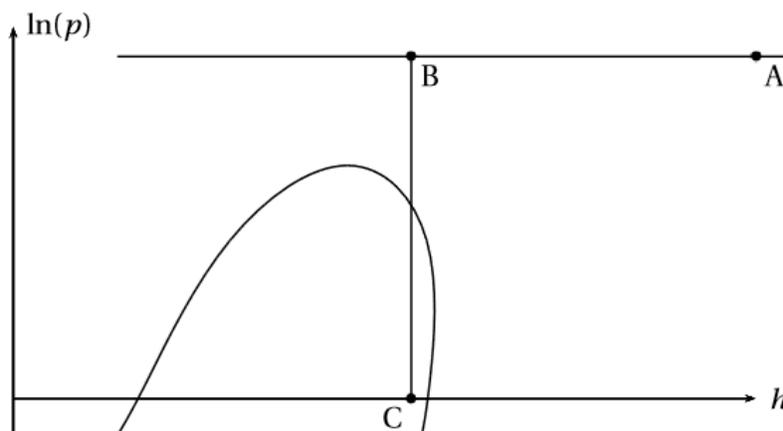
Dans la vanne de détente, la transformation est isenthalpique (système ouvert, régime permanent, adiabatique, sans partie mobile) et donc $h_B = h_C = (1-x)h_{\text{vap}} + xh_{\text{liq}}$. Soit, en réamplçant, $(1-x)h_E - h_A + xh_{\text{liq}} = 0$ ou

$$x = \frac{h_E - h_A}{h_E - h_{\text{liq}}}$$

On lit sur le diagramme enthalpique $h_E = 520 \text{ kJ/kg}$ (isotherme 27°C , isobare 1 bar), $h_A = 500 \text{ kJ/kg}$ (isotherme 27°C , isobare 100 bar); $h_{\text{vap}} = 280 \text{ kJ/kg}$; $h_{\text{liq}} = 85 \text{ kJ/kg}$, $x = 0,057$.

Pour un gaz parfait h ne dépend que de la température $h_A = h_E$ et donc $x = 0$, on n'a pas de liquide!

- 10 — B est à l'intersection de l'isobare passant par A et de l'isenthalpe passant par C. Au point B, l'azote est sous forme de gaz à la température de -115°C .



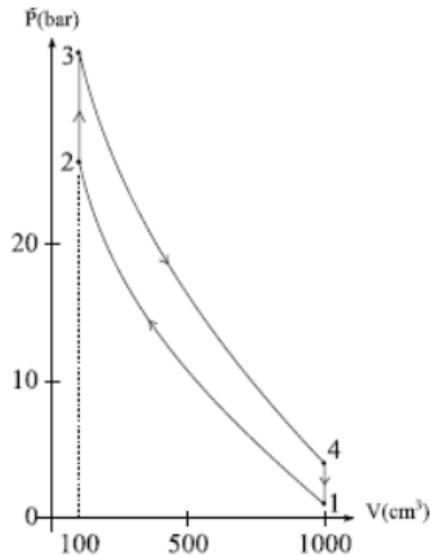
□ 11 — Pour un compresseur adiabatique $w_i = \Delta h = c_p \Delta T$. La puissance nécessaire pour faire fonctionner les N compresseurs est donc de $P = N D c_p (T_{\text{sortie}} - T_E)$, avec $c_p = \frac{7R}{2M}$ et $D = \frac{D_m}{x}$. L'application numérique donne : $P = 248 \text{ kW}$.

Le débit de 1 Lh^{-1} correspond à $\frac{0,81}{3600} = 0,23 \text{ g/s}$. La puissance nécessaire correspondante est de $1,9 \text{ kW}$. L'ordre de grandeur est tout à fait respecté.

II. — Production anthropogénique de dioxyde de carbone (Centrale)

II.A. — Moteur de Clio

□ 1 — Le diagramme de Clapeyron ressemble à :



Un cycle moteur est toujours parcouru dans le sens horaire. Un cycle récepteur (machine frigorifique ou PAC) est lui parcouru dans le sens trigo.

□ 2 — Comme $V_{\text{max}} - V_{\text{min}} = 900 \text{ cm}^3$ et $V_{\text{max}} = 1000 \text{ cm}^3$, il vient immédiatement que $V_{\text{min}} = 100 \text{ cm}^3$. On en déduit $\alpha = 10$.

□ 3 — Puisqu'on a affaire à une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait de γ constant, la loi de Laplace s'applique : $PV^\gamma = \text{cte}$. On en tire donc, lors du passage de (a) à (b) : $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$ et $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$. Numériquement, on obtient alors $P_2 = 25,1 \text{ bar}$ et $T_2 = 754 \text{ K}$.

II.B. — État physique de l'octane pur

□ 4 — Le volume molaire d'un gaz est 1000 fois plus grand que le volume molaire d'un liquide dans les conditions usuelles de température et de pression. On peut donc négliger $V_{m,\text{liq}}$ par rapport à $V_{m,\text{gaz}}$.

□ 5 — On obtient simplement :

$$V_{m,\text{gaz}} = \frac{RT}{P}$$

□ 6 — On obtient dans ces conditions :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{eb}^0}{TV_{m,gaz}} = \frac{\Delta H_{eb}^0 P}{RT^2}$$

En séparant les variables, on en déduit :

$$\begin{aligned} \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} &= \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{eb}^0 dT}{RT^2} \\ \Rightarrow \ln \frac{P}{P^0} &= -\frac{\Delta H_{eb}^0}{RT} + \frac{\Delta H_{eb}^0}{RT_0} \\ \Rightarrow P &= P_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{eb}^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_{eb}^0}{RT}\right) \end{aligned}$$

□ 7 — L'application numérique donne $P_s(T_2) = 140$ bar. La pression P_2 étant inférieure à $P_s(T_2)$, l'octane est sous forme gazeuse dans les conditions (P_2, T_2) .

II.C. — État physique de l'eau pure

□ 8 — À haute température et faible pression, on trouve le gaz : c'est le domaine 1. À haute température et haute pression, on trouve la phase la plus condensée, le solide : c'est le domaine 2. De manière intermédiaire, on trouve entre les deux le liquide dans le domaine 3. Enfin le dernier domaine, sans frontière marquée entre gaz et liquide, au-delà du point critique est l'état fluide supercritique.

□ 9 — A est où se retrouve solide, liquide et gaz. C'est le point triple; C est le point critique au delà duquel on ne peut distinguer le gaz du liquide. Enfin, à pression atmosphérique (1,013 bar), l'eau bout à 100°C : c'est l'abscisse du point B.

□ 10 — $P_2 < P_C$ et $T_2 > T_C$ indique que l'eau est sous forme de gaz.

II.D. — Stabilité de l'atmosphère

Équilibre de l'atmosphère isotherme

□ 11 — Il faut démontrer la relation fondamentale de la statique des fluides dans cette question et pas se contenter de partir de celle-ci. Pour cela, on définit le système : { petit cylindre } et on effectue un bilan des forces :

— Poids $\mu(z)Sdz\vec{g}$,

— Forces de pression verticales : $-P(z+dz)S\vec{u}_z$ et $P(z)S\vec{u}_z$.

— les forces de pression sur la face latérale se compensent.

Le cylindre étant à l'équilibre, on a :

$$-\mu(z)Sdzg - P(z+dz)S + P(z)S = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dz}(z) = -\mu(z)g \Rightarrow \frac{dP}{dz}(z) = -\frac{P(z)Mg}{RT(z)}$$

□ 12 — En supposant la pression uniforme, on obtient directement :

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

avec $H = \frac{RT_0}{Mg}$.

□ 13 — H est une longueur.

□ 14 — $M_{\text{air}} = 0,8M_{N_2} + 0,2M_{O_2} = 29,1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

□ 15 — L'application numérique donne $H = 8050\text{ m}$ (on aura fait attention à convertir la masse molaire en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) : tel qu'il apparaît dans l'exponentielle, ce terme donne la taille caractéristique de l'atmosphère isotherme. C'est en conformité avec l'épaisseur de l'atmosphère réelle (quelques dizaines de kilomètres). On voit de plus qu'à l'échelle de quelques mètres, la pression ne peut varier de manière importante.

Équilibre de l'atmosphère adiabatique

□ 16 — On a déjà utilisé cette loi : $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste}$.

□ 17 — On effectue une dérivée logarithmique de la loi de Laplace par rapport à z :

$$\begin{aligned}\ln(P^{1-\gamma} T^\gamma) &= (1-\gamma)\ln T + \gamma\ln P = \text{cste} \\ \Rightarrow (1-\gamma)\frac{dT}{T} + \gamma\frac{dP}{P} &= 0 \\ \Rightarrow (1-\gamma)\frac{dP}{dz} &= -\gamma\frac{P}{T}\frac{dT}{dz} \\ \Rightarrow (1-\gamma)\frac{Mg}{R} &= \gamma\frac{dT}{dz} \\ \Rightarrow \boxed{\frac{dT}{dz}(z) = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mg}{R}}\end{aligned}$$

□ 18 — On obtient numériquement $\Gamma = 9,7\text{ K}\cdot\text{km}^{-1}$ (on n'oublie pas les unités). Ceci est assez cohérent avec les décroissances de température observées dans la nature (qui sont plutôt de l'ordre de $6\text{ K}\cdot\text{km}^{-1}$).

□ 19 — On en déduit $T(z) = T_0 - \Gamma_a z$.

□ 20 — Il n'est pas utile de reprendre ici la démarche du cours. On se sert plutôt de la loi de Laplace :

$$P(z)^{1-\gamma} T(z)^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma \Rightarrow P(z) = P_0 \left(\frac{T(z)}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = P_0 \left(1 - \frac{\Gamma_a z}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

□ 21 — La température ne pouvant devenir négative, le modèle devient forcément absurde à partir d'une certaine altitude. Dans les faits, ce modèle est valable pour les basses couches de l'atmosphère. A une altitude d'environ 8 kms, la température se met à stagner.

Stabilité

□ 22 — En utilisant la définition de Γ , on trouve $\Gamma = 0$ pour un équilibre isotherme, et $\Gamma = \Gamma_a$ pour un équilibre adiabatique.

□ 23 — Les équilibres en pression sont plus rapides que les équilibrages thermiques. Typiquement pour des vitesses faibles par rapport à celles du son (ce qui est courant...) l'équilibrage est instantané puisque la vitesse du son est celle des ondes de pression.

□ 24 — Etant donné que la masse volumique de la particule n'est pas égale à celle du fluide environnant, la particule est soumise, en plus de son poids, à la poussée d'Archimède. Dans l'expression fournie, le premier terme correspond au poids de la particule et le second à la poussée d'Archimède.

□ 25 — Ecrivons le principe fondamental de la dynamique appliqué à la particule fluide projeté sur l'axe (Oz) :

$$dm \frac{d^2(\delta z)}{dt^2} = \delta V_p(\rho(z) - \rho_p(z)) \Rightarrow \frac{d^2\delta z}{dt^2} = \left(\frac{\rho(z)}{\rho_p(z)} - 1\right)g$$

En utilisant la loi des gaz parfaits et le fait que la particule est à la même pression que l'air extérieur, on en déduit :

$$\frac{d^2(\delta z)}{dt^2} = \left(\frac{T_p(z)}{T(z)} - 1 \right) g$$

La particule subit une évolution adiabatique réversible donc $T_p(z) = T_p(z_0 + \delta z) \approx T_p(z_0) - \Gamma_a \delta z$. La température extérieure suit la loi plus générale $T(z) \approx T(z_0) - \Gamma \delta z$. La particule étant en équilibre thermique à l'altitude z_0 , on a par ailleurs $T_p(z_0) = T(z_0) = T_0$. On en déduit

$$\frac{d^2(\delta z)}{dt^2} = \left(\frac{T_0 - \Gamma_a \delta z}{T_0 - \Gamma \delta z} - 1 \right) g$$

On effectue ensuite un développement limité en supposant que $\Gamma \delta z \ll T_0$, soit :

$$\frac{d^2(\delta z)}{dt^2} = \left(\left(1 - \frac{\Gamma_a \delta z}{T_0}\right) \left(1 + \frac{\Gamma \delta z}{T_0}\right) - 1 \right) g \approx - \left(\frac{\Gamma_a - \Gamma}{T_0} g \right) \delta z$$

On en déduit $\kappa = \frac{\Gamma_a - \Gamma}{T_0} g$.

□ 26 — L'atmosphère est stable si la goutte est ramenée vers sa position d'équilibre. Il faut donc que $\kappa > 0$, c.à.d que $\Gamma_a > \Gamma$.

□ 27 — Une atmosphère isotherme est stable car $\kappa = \frac{\Gamma_a g}{T_0} > 0$.

□ 28 — Dans une atmosphère stable, les nuages se développent à altitude constante (à une température atteignant celle de rosée) et donc s'étalent en nappes (stratus) alors que dans une atmosphère instable, les nuages ont tendance à se développer à z croissant (équation du mouvement à exponentielle croissante) donc en colonnes (cumulus).

III. — La combustion du bois

□ 1 — On note $w_C = 0,50$, $w_O = 0,44$ et $w_H = 0,06$ les fractions massiques des trois éléments. En notant m_i les masses, n_i les quantités de matière et M_i les masses molaires des trois éléments considérés, la fraction molaire en carbone est :

$$x_C = \frac{n_C}{n_C + n_O + n_H} = \frac{\frac{m_C}{M_C}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_O}{M_O} + \frac{m_H}{M_H}}$$

En divisant numérateur et dénominateur par la masse totale, on en déduit : $x_C = \frac{\frac{w_C}{M_C}}{\frac{w_C}{M_C} + \frac{w_O}{M_O} + \frac{w_H}{M_H}}$.

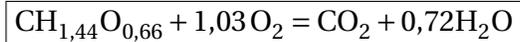
Pour les autres éléments, on aura de même :

$$x_O = \frac{\frac{w_O}{M_O}}{\frac{w_C}{M_C} + \frac{w_O}{M_O} + \frac{w_H}{M_H}}, \quad x_H = \frac{\frac{w_H}{M_H}}{\frac{w_C}{M_C} + \frac{w_O}{M_O} + \frac{w_H}{M_H}}$$

Le rapport des différentes fractions molaires donne :

$$\begin{cases} x_O &= \frac{w_O M_C}{M_O w_C} = 0,66 \\ x_H &= \frac{w_H M_C}{M_H w_C} = 1,44 \end{cases}$$

□ 2 — En équilibrant d'abord les H et le C puis le O, on trouve :

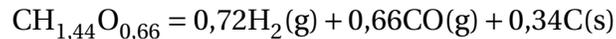


□ 3 — L'enthalpie de réaction correspond à l'énergie dégagée par la combustion complète d'une mole de combustible à pression constante. Le PCI et l'enthalpie de réaction sont donc reliés par l'intermédiaire de la masse molaire :

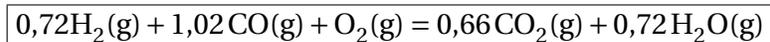
$$\Delta_r H_1 = -PCI \times M_{\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}} = -456\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Attention à ne pas oublier le signe moins, la combustion étant exothermique.

□ 4 — La réaction de pyrolyse s'écrit :



La réaction de combustion des gaz de pyrolyse s'écrit :



D'après la loi de Hess, l'enthalpie de réaction de cette combustion vaut :

$$\Delta_r H_2 = 0,66\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 0,72\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 1,02\Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g}))$$

L'application numérique donne $\Delta_r H^0 = -361\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En comparant avec la valeur précédente, on s'aperçoit que la combustion des gaz de pyrolyse produit la majeure partie (environ 75%) de la chaleur dégagée par la combustion du bois.

□ 5 — On reprend l'approche du cours en décomposant la transformation en deux étapes :

—combustion du kilo de bois à pression et température constante : $\Delta H = -mPCI$,

—échauffement de la pièce $\Delta H = C(T_f - T_i)$.

On en déduit $T_f = T_i - \frac{mPCI}{C} = 51,6^\circ\text{C}$. Cette température est bien trop grande pour être réaliste. En fait, la combustion de la buche étant particulièrement lente, le chauffage de la pièce ne se fait pas de manière adiabatique. Les fuites thermiques diverses abaisse la température de la pièce.