

DK6 : Un exemple de revalorisation

Le problème comporte 3 parties indépendantes. Certaines questions, moins guidées, sont repérées par leur numéro souligné. Elles ne sont pas *a priori* plus difficiles que les autres, mais demandent de prendre plus d'initiatives.

La centrale électrique DK6, sur le site du port industriel de Dunkerque (Hauts-de-France), produit de l'énergie électrique à partir de gaz naturel. De par sa conception et sa situation géographique, la centrale DK6 a la particularité de pouvoir revaloriser les fumées issues de la production d'acier, émises par l'usine sidérurgique voisine Arcelor-Mittal.

Le processus de revalorisation s'effectue en plusieurs étapes selon un cycle combiné de récupération de la *chaleur fatale* décrit en figure 1.

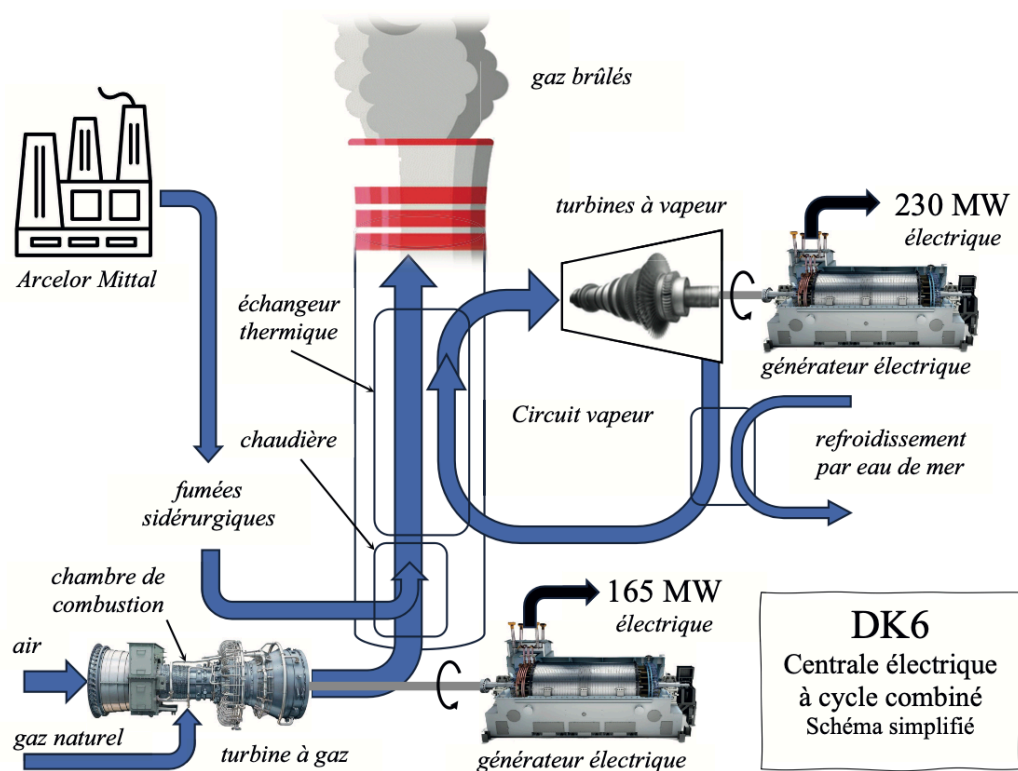


Figure 1 – Description d'une tranche de production

On réalise la combustion de gaz naturel avec de l'air sous pression dans une turbine à gaz reliée mécaniquement à un premier générateur électrique de 165 MW. Les gaz en sortie de la turbine à gaz servent à leur tour de comburant pour brûler les fumées sidérurgiques dans une chaudière. Les gaz brûlés passent enfin dans un échangeur thermique pour produire la vapeur d'eau qui alimente des turbines à vapeur reliées à un second générateur électrique de 230 MW. La centrale DK6 dispose de deux tranches de production identiques pour une puissance électrique totale de 790 MW.

Ce sujet propose une étude de la chambre de combustion de la turbine à gaz (partie A), le principe de fonctionnement d'une turbine à vapeur (partie B) et la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique par un alternateur synchrone (partie C). Les trois parties sont indépendantes entre elles.

Données

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'air atmosphérique est constitué à $\frac{4}{5}$ de diazote et à $\frac{1}{5}$ de dioxygène en proportions molaires.

Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74,9	-393,5		-241,8
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	186,2	213,8	205,0	188,7

Capacités thermiques molaires à pression constante à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$C_{pm} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	35,7	37,1	29,1	29,4	29,1	33,6	28,8

Masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rapport des capacités thermiques de la vapeur d'eau : $\gamma = 1,30$

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{eau} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Capacité thermique massique à pression constante de la vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait : $c_p = 2,00 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 26 °C : $l_{vap} = 2,30 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Partie A – La chambre de combustion de la turbine à gaz

La chambre de combustion de la turbine à gaz est alimentée par un gazoduc qui fournit du gaz naturel avec un débit massique constant $D_{m,gn} = 9,66 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, sous une pression de 12 bar et une température $T_0 = 298 \text{ K}$. On assimile dans la suite le gaz naturel à du méthane pur (CH_4). Le dioxygène nécessaire à la combustion est apporté par de l'air atmosphérique, comprimé sous une pression de 12 bar à la température de 298 K par un compresseur solidaire de l'axe de la turbine, avec un débit massique réglable noté $D_{m,air}$.

Le réacteur, parfaitement calorifugé, permet ainsi la combustion en continu et en régime stationnaire du méthane par le dioxygène de l'air à la pression constante de 12 bar. Les gaz issus de cette combustion sortent du réacteur à température élevée pour pouvoir faire tourner une turbine, dont le principe de fonctionnement sera étudié dans la partie suivante. Les aubes de la turbine sont recouvertes d'une fine couche de traitement en céramique qui les protège jusqu'à des températures de l'ordre de 1600 °C.

Q1. Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane par le dioxygène, sachant que la réaction ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone sous forme gazeuse. On prendra un coefficient stœchiométrique unitaire pour le méthane.

Montrer que cette réaction est quantitative à 298 K puis calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du méthane, noté q_{gn} , défini comme l'énergie thermique par unité de masse de méthane libérée par la combustion du méthane sous pression constante à 298 K.

Q2. Déterminer le débit massique d'air D_{m0} permettant de réaliser la combustion dans les proportions stœchiométriques, puis la puissance thermique \mathcal{P}_{th0} libérée par la réaction dans ces conditions.

Q3. Effectuer un bilan détaillé d'enthalpie et exprimer, en fonction de q_{gn} et des données, la température des gaz en sortie de la chambre de combustion pour un débit massique d'air D_{m0} . Commenter la valeur obtenue.

Lorsque la température de la chambre de combustion dépasse 1300 °C, les constituants de l'air commencent à réagir entre eux pour produire des oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote, essentiellement NO et NO₂, couramment appelés NO_x, sont à l'origine de graves problèmes pour l'environnement et la santé.

Q4. On souhaite éviter la production et le rejet de NO_x dans l'atmosphère. Justifier qualitativement que l'on peut diminuer la température de sortie en modifiant le débit d'air en entrée. Expliquer pourquoi, en pratique, le débit massique $D_{m,air}$ est choisi supérieur à D_{m0} .

Q5. Exprimer le débit molaire de chaque espèce en sortie en fonction de $D_{m,air}$, D_{m0} et des masses molaires dans le cas $D_{m,air} > D_{m0}$. On présentera les résultats dans un tableau. Les débits molaires des différentes espèces seront notés F_{CH_4} , F_{O_2} ...

Q6. Exprimer, puis calculer, le débit massique d'air D_{m1} permettant à la turbine à gaz de fonctionner à sa température maximale tout en évitant la production de NO_x.

Étant donné l'échauffement important des gaz dans la chambre de combustion, il faut tenir compte dans le calcul précédent de la dépendance avec la température de la capacité thermique molaire à pression constante des différents gaz (figure 2). La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz réel peut ainsi s'exprimer de manière empirique en fonction de la température par la *relation de Shomate* :

$$C_{pm}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2},$$

où les coefficients A , B , C , D et E sont obtenus expérimentalement pour chaque gaz. La variation d'enthalpie de n moles de gaz entre les températures T_1 et T_2 s'exprime alors sous forme intégrale par la relation :

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{pm}(T)dT.$$

Les capacités thermiques molaires à pression constante des différentes espèces seront notées $C_{pm,\text{CH}_4}(T)$, $C_{pm,\text{O}_2}(T)$...

Q7. Reprendre la question **Q6** pour établir, dans le cas où $D_{m,air} > D_{m0}$, la nouvelle relation donnant le débit massique d'air $D_{m,air}$ en fonction de la température de sortie des gaz T_s en tenant compte de l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires à pression constante, sous forme intégrale que l'on ne cherchera pas à calculer.

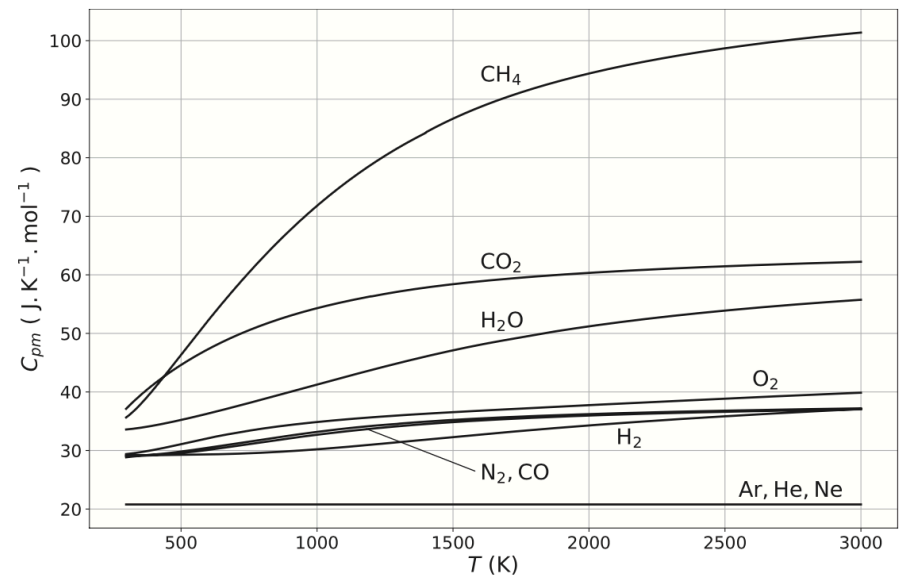


Figure 2 – Capacités thermiques molaires de différents gaz en fonction de la température

Pour le débit $D_{m,gn} = 9,66 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ et la température $T_0 = 298 \text{ K}$, le calcul numérique de la température de sortie T_s des gaz brûlés en fonction du débit d'air $D_{m,air}$ est effectué par un programme en Python, dont un extrait est présenté ci-après.

```

1 '''Extrait 1'''
2 # Coefficients A, B, C, D, E de la relation de Shomate des différents gaz
3 N2 = [28.98641, 1.853978e-3, -9.647459e-6, 16.63537e-9, 0.000117e6]
4 H2O = [-203.6060, 1523.290e-3, -3196.413e-6, 2474.455e-9, 3.855326e6]
5
6 '''Extrait 2'''
7 def Cpm(T, gaz):
8     A, B, C, D, E = gaz
9     return A + B*T + C*T**2 + D*T**3 + E/T**2
10
11 '''Extrait 3'''
12 def int_Cpm(gaz, T1, T2):
13     [A COMPLETER]
14
15 '''Extrait 4'''
16 plt.plot(Dm, T, 'k-', lw=2) # Tracé du graphe de Ts en fonction de Dm,air
17 plt.show()

```

Q8. Préciser l'unité des coefficients A , B , C , D et E . Proposer un code Python permettant d'implémenter la fonction `int_Cpm(gaz, T1, T2)` qui prend pour arguments la liste `gaz` des coefficients de la relation de Shomate du gaz étudié et les températures T1 et T2, puis qui renvoie une valeur numérique approchée de l'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} C_{pm}(T)dT$ obtenue par la méthode des rectangles utilisant $N = 1000$ points de calcul.

Le programme permet de tracer le graphe de la température de sortie des gaz en fonction du débit d'air d'entrée en tenant compte de la dépendance avec la température des capacités thermiques molaires à pression constante des différents gaz (figure 3).

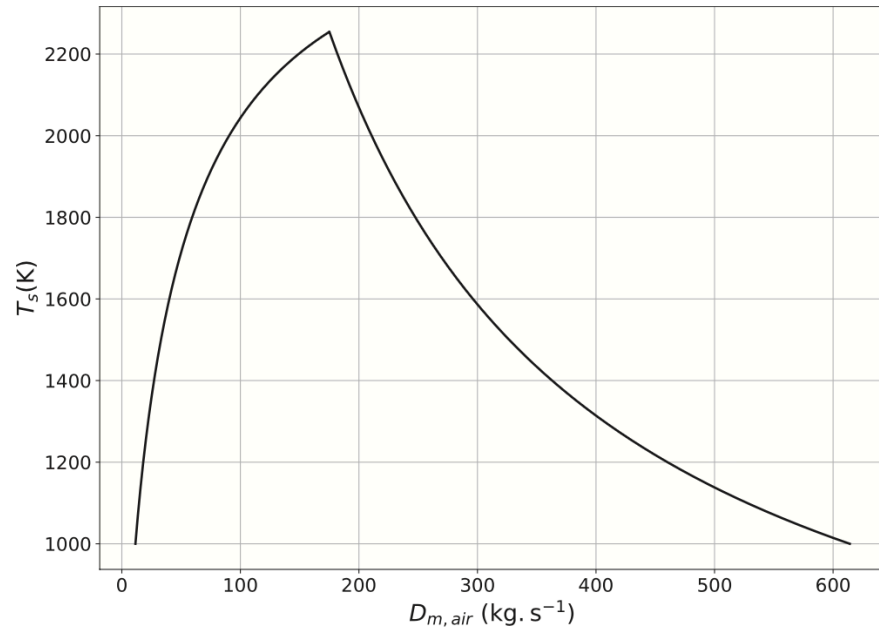


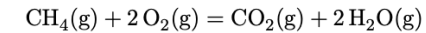
Figure 3 – Température de sortie T_s en fonction du débit massique d'air $D_{m,air}$ à l'entrée

Q9. Décrire précisément le graphe obtenu en mettant en évidence des valeurs particulières pertinentes dont on commentera le sens physique. Déterminer la valeur réelle du débit massique d'air permettant de faire fonctionner la turbine à gaz à sa température maximale sans production de NO_x et comparer cette valeur au débit massique D_{m1} trouvé en question **Q6**. Ce résultat était-il prévisible? Déterminer alors le débit massique de gaz en sortie de la turbine.

Q10. Estimer le rendement thermodynamique de la centrale électrique DK6.

Partie A - La chambre de combustion de la turbine à gaz

Q1) Combustion du méthane (coefficient 1 pour le méthane) :



À 298 K :

$$\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{CH}_4(\text{g})) = \dots$$

$$\dots 2 \times (-241,8) + (-393,5) - 0 - (-74,9) = -802,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 2S^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + S^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) - 2S^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) - S^\ominus(\text{CH}_4(\text{g})) = \dots$$

$$\dots 2 \times 188,7 + 213,8 - 205,0 - 186,2 = -5,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

D'où

$$\Delta_r G^\ominus(T = 298 \text{ K}) = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -802,2 - 298 \times (-5 \times 10^{-3}) = -800,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$K^\ominus(298 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = 3 \times 10^{140} \gg 1$$

La réaction est quantitative à 298 K

La chaleur libérée par la combustion totale de n moles de méthane vaut $Q = -\xi\Delta_r H^\ominus = -n\Delta_r H^\ominus$. Comme le nombre de moles de méthane par unité de masse vaut $1/M(\text{CH}_4)$, le PCI a comme expression et valeur

$$q_{gn} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{M(\text{CH}_4)} = \frac{802,2}{12,0 + 4,0} = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 50,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Dans l'approximation d'Ellingham, q_{gn} est indépendant de la température.

Q2) La combustion dans des proportions stœchiométriques impose la relation $F_{\text{O}_2} = 2F_{\text{CH}_4}$ entre les débits molaires. Compte tenu de la composition de l'air $F_{\text{N}_2} = 4F_{\text{O}_2} = 8F_{\text{CH}_4}$. Le passage aux débits massiques s'effectue en utilisant les masses molaires :

$$D_{m0} = D_{m,\text{O}_2} + D_{m,\text{N}_2} = M(\text{O}_2)F_{\text{O}_2} + M(\text{N}_2)F_{\text{N}_2} = (2M(\text{O}_2) + 8M(\text{N}_2))F_{\text{CH}_4}$$

$$D_{m0} = \frac{2(M(\text{O}_2) + 4M(\text{N}_2))}{M(\text{CH}_4)} D_{m,\text{gn}}$$

Avec $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{CH}_4) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D_{m,\text{gn}} = 9,66 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$$D_{m0} = \frac{2 \times 32 + 8 \times 28}{16} \times 9,66 = 174 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pendant dt la masse de méthane qui est admise dans la chambre de combustion et qui réagit vaut $D_{m,\text{gn}}dt$, ce qui libère la chaleur $\delta Q = D_{m,\text{gn}}dtq_{gn}$, ce qui correspond à une puissance libérée $\delta Q/dt$

$$\mathcal{P}_{\text{th0}} = D_{m,\text{gn}}q_{gn} = 484 \text{ MW}$$

Q3) On considère le système ouvert associé à la chambre de combustion entre les instants t et $t + dt$. Il est constitué :

- à l'instant t , du gaz naturel et de l'air admis entre ces deux instants et du contenu de la chambre de combustion ;
- à l'instant $t + dt$, des gaz produits de la réaction sortant entre ces deux instants.

En notant δH_e l'enthalpie associée au gaz entrant, δH_s l'enthalpie associée au gaz sortant et $H_{cc}(t)$ l'enthalpie contenue dans la chambre de combustion à l'instant t (constante en régime stationnaire), le premier principe pour l'écoulement en régime stationnaire entre les instants t et $t + dt$ s'écrit

$$(\delta H_s + H_{cc}(t + dt)) - (\delta H_e + H_{cc}(t)) = \underbrace{\delta H_s - \delta H_e}_{\text{régime permanent}} = \delta W_u + \delta Q$$

où le travail des forces de pression du fluide amont et aval est intégré à l'enthalpie.

En l'absence de pièces mobiles dans la chambre de combustion, $\delta W_u = 0$. La chambre de combustion est parfaitement calorifugée, donc $\delta Q = 0$. Le bilan d'enthalpie s'écrit alors

$$\delta H_s - \delta H_e = 0$$

En régime stationnaire la variation d'enthalpie $\delta H_s - \delta H_e$ est la variation d'enthalpie des gaz admis pendant dt à la température T_e lorsqu'ils réagissent et qu'il sortent à la température T_s . Comme l'enthalpie est une fonction d'état, cette variation d'enthalpie se calcule en décomposant la transformation en deux étapes :

- réaction isotherme, isobare totale des gaz admis entre t et $t + dt$: δH_1 ;
- échauffement isobare des gaz produits de T_e à T_s : δH_2 .

La réaction est totale, donc les flux molaires en sortie de réacteur s'écrivent en régime stationnaire (pas d'accumulation d'espèces dans la chambre de combustion)

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
entrée	F_{e,CH_4}	$2F_{e,CH_4}$	0	0	$8F_{e,CH_4}$
sortie	0	0	F_{e,CH_4}	$2F_{e,CH_4}$	$8F_{e,CH_4}$

Ce bilan de matière conduit aux expressions :

- $\delta H_1 = F_{e,CH_4} dt \Delta_r H^\ominus(T_e) = -D_{m,gn} q_{gn} dt$ ($T_e = 298$ K) ;
- $\delta H_2 = F_{e,CH_4} dt (C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2))(T_s - T_e)$

après simplification par dt et comme $F_{e,CH_4} = D_{m,gn} M(CH_4)$, le bilan enthalpique prend la forme

$$-D_{m,gn} q_{gn} + \frac{D_{m,gn} (C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2))}{M(CH_4)} (T_s - T_e) = 0$$

Et finalement

$$T_s = T_e + \frac{q_{gn} M(CH_4)}{C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2)}$$

$T_e = 298$ K, $q_{gn} M(CH_4) = -\Delta_r H^\ominus = 802,2$ kJ · mol⁻¹, $C_{pm}(CO_2) = 37,1$ J · K⁻¹ · mol⁻¹, $C_{pm}(N_2) = 29,1$ J · K⁻¹ · mol⁻¹, $C_{pm}(H_2O) = 33,6$ J · K⁻¹ · mol⁻¹

$$T_s = 298 + \frac{802,2 \times 10^3}{37,1 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,1} = 2,68 \times 10^3 \text{ K} = 2,4 \times 10^3 \text{ °C}$$

Cette température est largement supérieure à la température supportée par les aubes de la turbine (1600 °C) : il faut donc utiliser un excès d'air pour limiter la température atteinte en sortie du réacteur.

Q4) Si on choisit $D_{m,air}$ différent de D_{m0} , on s'éloigne des conditions stoechiométriques, donc pour la même quantité de réactif limitant la quantité de chaleur dégagée est identique, mais en fin de réaction la quantité de matière est plus élevée puisqu'il faut ajouter la quantité de réactif en excès qui n'a pas réagi. La capacité thermique du système après réaction pour la même quantité de chaleur dégagée est plus élevée, donc la température finale est moindre.

En pratique on utilise un excès d'air car l'air est disponible gratuitement en quantité illimitée, tandis que le méthane est un réactif onéreux (procédé d'extraction et de purification du gaz naturel, transport et stockage depuis le site de production), polluant (gaz à effet de serre), qu'on ne souhaite donc pas gaspiller.

Q5) On adapte le bilan précédent, en supposant que la température reste inférieure à la limite pour laquelle les oxydes NO_x apparaissent. L'excès massique d'air vaut $\Delta D_m = D_{m,air} - D_{m0}$. Il correspond à un excès de flux molaire de dioxygène ΔF_{O_2} qui ne participe pas à la réaction donc qui se retrouve en sortie du réacteur.

Comme la masse molaire de l'air vaut $M(\text{air}) = \frac{M(O_2) + 4M(N_2)}{5}$, l'expression du flux molaire de O₂ sortant du réacteur a pour expression

$$F_{s,O_2} = \Delta F_{O_2} = \frac{1}{5} \frac{\Delta D_m}{M(\text{air})} = \frac{D_{m,air} - D_{m0}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$$

Le diazote ne participe pas à la réaction, donc

$$F_{s,N_2} = \frac{4D_{m,air}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$$

Les expressions des quantités de CO₂ et de H₂O en sortie, établies en ?? sont inchangées. Le flux molaire de CH₄ en entrée peut s'exprimer en fonction de D_{m0} d'après le bilan pour les quantités stoechiométriques établi en ?? :

$$F_{s,H_2O} = 2F_{s,CO_2} = 2F_{e,CH_4} = \frac{2D_{m,gn}}{M(CH_4)} = \frac{D_{m0}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$$

En regroupant les résultats des flux de sortie dans un tableau :

F_{CH_4}	F_{O_2}	F_{CO_2}	F_{H_2O}	F_{N_2}
0	$\frac{D_{m,air} - D_{m0}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$	$\frac{D_{m0}}{2(M(O_2) + 4M(N_2))}$	$\frac{D_{m0}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$	$\frac{4D_{m,air}}{M(O_2) + 4M(N_2)}$

Q6) En présence d'un excès d'air, la formation d'oxyde NO_x est possible puisque le gaz en sortie contient O₂ et N₂ susceptibles de réagir si $T > 1300$ °C. Si on impose $T < T_{max} = 1300$ °C, il n'y a pas formation d'oxyde d'azote, et la condition de température imposée pour protéger les aubes ($T < 1600$ °C) est également respectée. Il faut donc imposer $T_s < T_{max} = 1300$ °C.

Remarque : la rédaction de l'énoncé est maladroite, car la turbine ne peut pas fonctionner à sa température maximale.

On peut alors adapter le bilan enthalpique de la question ??, qui s'écrit toujours $\delta H_1 + \delta H_2 = 0$, où

$$-\delta H_1 = -D_{m,gn} q_{gn} dt = -\frac{M(CH_4)}{2(M(O_2) + 4M(N_2))} D_{m0} q_{gn} dt = \frac{D_{m0} \Delta_r H^\ominus}{2(M(O_2) + 4M(N_2))} dt$$

— $\delta H_2 = \sum_i F_i C_{pm,i}(T_s - T_e) dt$ où la somme s'effectue sur tous les composés présents en sortie du réacteur. D'après la question précédente :

$$\delta H_2 = \frac{D_{m,air}(C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) + D_{m0}(C_{pm}(CO_2)/2 + C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(O_2))}{M(O_2) + 4M(N_2)}(T_s - T_e) dt$$

Le bilan s'écrit après simplification

$$\frac{-D_{m0}\Delta_r H^\ominus}{2} = [D_{m,air}(C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) + D_{m0}(C_{pm}(CO_2)/2 + C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(O_2))] (T_s - T_e)$$

La condition de température s'écrit alors

$$T_{max} - T_e \geq T_s - T_e = \frac{-D_{m0}\Delta_r H^\ominus / 2}{D_{m,air}(C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) + D_{m0}(C_{pm}(CO_2)/2 + C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(O_2))}$$

La température maximale compatible avec les contraintes est atteinte lorsque l'égalité est atteinte, soit pour un débit d'air D_{m1} tel que

$$D_{m1}(C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) + D_{m0} \left(\frac{C_{pm}(CO_2)}{2} + C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(O_2) \right) = \frac{-D_{m0}\Delta_r H^\ominus}{2(T_{max} - T_e)}$$

Soit

$$D_{m1} = \frac{D_{m0}}{C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)} \left(\frac{-\Delta_r H^\ominus}{2(T_{max} - T_e)} - \frac{C_{pm}(CO_2)}{2} - C_{pm}(H_2O) + C_{pm}(O_2) \right)$$

ou, en introduisant le PCI q_{gn} (ce n'est pas nécessaire pour l'application numérique)

$$D_{m1} = \frac{D_{m0}}{C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)} \left(\frac{M(CH_4)q_{gn}}{2(T_{max} - T_e)} - \frac{C_{pm}(CO_2)}{2} - C_{pm}(H_2O) + C_{pm}(O_2) \right)$$

$D_{m0} = 174 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, $-\Delta_r H^\ominus = 802,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_{max} - T_e = 1275 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{pm}(CO_2) = 37,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{pm}(N_2) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{pm}(H_2O) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{pm}(O_2) = 29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$D_{m1} = \frac{174}{29,4 + 4 \times 29,1} \left(\frac{802,2 \times 10^3}{2 \times 1275} - \frac{37,1}{2} - 33,6 + 29,4 \right) = 348 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q7) L'expression de la variation d'enthalpie δH_1 associée à la réaction à 298 K est inchangée

$$\delta H_1 = \frac{D_{m0}\Delta_r H^\ominus}{2(M(O_2) + 4M(N_2))} dt$$

tandis que l'expression de la variation d'enthalpie δH_2 devient

$$\delta H_2 = \frac{dt \int_{T_e}^{T_s} [2D_{m,air}(C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) + D_{m0}(C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) - 2C_{pm}(O_2))] dT}{2(M(O_2) + 4M(N_2))}$$

On obtient alors en séparant les débits massiques la relation

$$D_{m,air} = D_{m0} \frac{-\Delta_r H^\ominus - \int_{T_e}^{T_s} (C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) - 2C_{pm}(O_2)) dT}{2 \int_{T_e}^{T_s} (C_{pm}(O_2) + 4C_{pm}(N_2)) dT}$$

Q8) Les capacités thermiques molaires s'expriment en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit les unités des coefficients de la relation $C_{pm} = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2$

A	B	C	D	E
$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque : la relation de Shomate est une relation phénoménologique dont l'objectif est de donner une approximation analytique et intégrable de $C_p(T)$ déduit de mesures expérimentales :

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{D}{4}(T_2^4 - T_1^4) - E \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Il ne semble pas donc pas intéressant d'intégrer numériquement cette relation. Mais comme l'énoncé le demande..

```
def int_Cpm(gaz, T1, T2):
    n = 1000
    delta_T = (T2 - T1)/n
    somme = 0.0
    for i in range(n):
        somme += Cpm(T1 + i * delta_T)
    return delta_T * somme
```

Q9) Le graphe donné présente un maximum ($D_{m,air} = 175 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, $T_s = 2,25 \times 10^3 \text{ K}$) qui correspond au fonctionnement en proportions stœchiométriques. La valeur de $D_{m,air}$ est cohérente avec celle de D_{m0} obtenue ?? . Celle de T_s est plus faible que la valeur calculée ($T_s = 2,68 \times 10^3 \text{ K}$), car elle tient compte de la dépendance en température des C_{pm} . Le calcul a été effectué pour les valeurs à 298 K, température d'entrée des gaz dans le réacteur. Comme les C_{pm} augmentent avec T , la même variation d'enthalpie liée à l'échauffement des gaz après réaction de combustion est obtenue avec une augmentation de température moindre.

Pour $D_{m,air} < D_{m0}$, le réacteur fonctionne avec un excès de gaz naturel, pour $D_{m,air} > D_{m0}$ avec un excès d'air. Plus l'écart à D_{m0} est important plus la température de sortie des gaz est basse,

Le débit d'air qui permet d'atteindre une température de sortie $T_s = 1300 \text{ }^\circ\text{C} = 1573 \text{ K}$ sans production de NO_x se lit sur le graphique (en considérant le domaine où l'air est en excès) :

$$D_{m,air} = 300 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} < D_{m1} = 350 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

l'ordre de grandeur est comparable. Cependant les capacités thermiques augmentant avec la température, un moindre excès d'air conduit à la même température finale, puisque la capacité des gaz à absorber la chaleur dégagée par la réaction pour un même échauffement est plus forte.

La conservation de la masse permet d'écrire

$$D_{m,s} = D_{m,gn} + D_{m,air} = 9,66 + 300 = 310 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q10) Si on considère l'ensemble formé par la turbine à gaz et le générateur électrique qu'elle entraîne, la puissance coûteuse correspond à $\mathcal{P}_{th0} = 484 \text{ MW}$ générée par la combustion du gaz naturel, la puissance électrique du générateur vaut 165 MW, soit un rendement

$$\eta = \frac{165}{484} = 0,35$$

ordre de grandeur acceptable pour une machine thermique.

L'énoncé demande le rendement thermodynamique de l'ensemble de la centrale, mais il manque les données sur la puissance thermique dégagée dans la seconde chaudière où les gaz issus de la turbine servent de comburant à la combustion des fumées industrielles. On peut cependant calculer un rendement en considérant que la seule énergie coûteuse est le gaz naturel, les fumées industrielles étant gratuites puisque ce sont des déchets de l'industrie métallurgique. Dans ce cadre la puissance totale produite est la somme des puissances des générateurs électriques égale à $165 + 230 = 395 \text{ W}$. Le rendement vaut dans ce cas

$$\eta = \frac{395}{484} = 0,82$$

Ce n'est pas à proprement parler un rendement thermodynamique puisque le calcul ne prend pas en compte la chaleur qui est libérée par la combustion des fumées industrielles, mais plus un rendement économique, dans le sens où la chaleur libérée par la combustion du méthane est proportionnelle au coût du gaz naturel, de même que l'énergie récupérée à la sortie des générateurs électriques,