

## Sujet entraînement

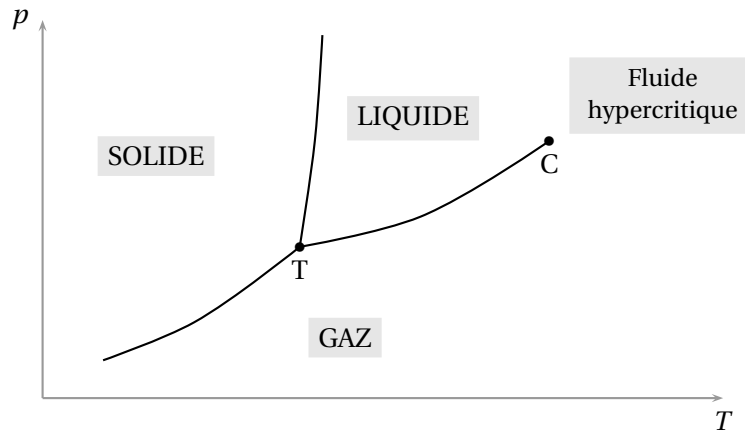
## Phénomènes de transport - bilans - chimie — solution

## Partie 1 — Quelques problèmes liés au transport du gaz naturel

## 1 Découverte et transport par gazoduc de gaz naturel

## 1.1 Un gisement découvert!

1. Diagramme  $(P, T)$  d'un corps pur :



2. La pression et la température dans le réservoir sont supérieures aux valeurs critiques des gaz qu'il contient. Le fluide qu'il contient n'est donc pas à l'état gazeux mais à l'état de fluide hypercritique, de densité proche de celle d'un liquide, et nettement plus élevée que celle d'un gaz.

3. Quand les gaz sont expulsés, la quantité de matière contenue dans le réservoir de volume constant diminue ; la pression diminue donc, et en conséquence il en est de même pour le débit d'éjection des gaz.

## 1.2 Transport par gazoduc

4. Notons  $V = 30 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$  la vitesse moyenne dans les deux canalisations.

On a d'une part  $Q_1 = V \frac{\pi D_1^2}{4}$  soit  $Q_1 = 5,30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

D'autre part  $Q_2 = V \frac{\pi D_2^2}{4}$  soit  $Q_2 = 9,42 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

5. Nous savons que le comportement d'un gaz se rapproche de celui du gaz parfait aux basses pressions et aux hautes températures.

Dans la canalisation, la pression est de l'ordre de 90 bar, supérieure à la pression critique du méthane et de l'éthane. On a donc un fluide super-critique, qui ne peut pas être assimilé à un gaz parfait.

6. La pression pseudo réduite du gaz naturel est

$$P_{PR} = \frac{P}{0,9P_{c,\text{méth}} + 0,1P_{c,\text{éth}}} = \frac{96}{0,9 \times 45,99 + 0,1 \times 48,72} = 2,08$$

et la température pseudo-réduite est

$$T_{PR} = \frac{T}{0,9T_{c,\text{méth}} + 0,1T_{c,\text{éth}}} = \frac{273 + 15}{0,9 \times (273 - 82,59) + 0,2 \times (273 + 32,7)} = 1,43.$$

On reporte ces valeurs sur l'abaque de Standing et Katz, et on lit  $Z = 0,77$ .

La masse molaire du mélange est

$$M = 0,9M_{\text{méthane}} + 0,1M_{\text{éthane}}.$$

On en déduit la masse volumique du gaz

$$\rho = \frac{PM}{ZRT} = \frac{96 \times 10^5 \times (0,9 \times 16 \times 10^{-3} + 0,1 \times 30,1 \times 10^{-3})}{0,77 \times 8,314 \times (273 + 15)}$$

soit  $\rho = 91 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , valeur proche de  $92 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Si on considère le gaz comme constitué de méthane seul, on obtient

$$P_{\text{PR}} = \frac{P}{P_{\text{c,méth}}} = \frac{96}{45,99} = 2,09 \quad \text{et} \quad T_{\text{PR}} = \frac{T}{T_{\text{c,méth}}} = \frac{273 + 15}{273 - 82,59} = 1,51.$$

On lit  $Z = 0,81$ , d'où

$$\rho = \frac{PM}{ZRT} = \frac{96 \times 10^5 \times 16 \times 10^{-3}}{0,81 \times 8,314 \times (273 + 15)} = 79 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

L'écart est trop important avec la valeur  $92 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; on ne peut pas considérer le gaz naturel comme composé uniquement de méthane.

7. En considérant le gaz naturel comme un gaz parfait, on obtient

$$\rho_0 = \frac{P_0 M}{RT_0} = \frac{1 \times 10^5 \times (0,9 \times 16 \times 10^{-3} + 0,1 \times 30,1 \times 10^{-3})}{8,314 \times (273 + 15)}$$

soit  $\rho_0 = 0,73 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

8. Une perte de charge régulière se traduit par une chute de pression le long de la conduite, proportionnelle à la longueur de la conduite. Elle est due au caractère visqueux du fluide, entraînant une dissipation d'énergie au cours de l'écoulement.

9. Pour  $P = 90$  bar, on calcule

$$P_{\text{PR}} = \frac{90}{0,9 \times 45,99 + 0,1 \times 48,72} = 1,95.$$

Pour  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ , on a calculé  $T_{\text{PR}} = 1,43$ .

On lit alors sur l'abaque de Carr  $\frac{\eta}{\eta_0} = 1,3$ .

On calcule

$$\eta_0 = \frac{0,9 \times 1,1 \times 10^{-5} \times \sqrt{16 \times 10^{-3}} + 0,1 \times 9,1 \times 10^{-6} \times \sqrt{30,1 \times 10^{-3}}}{0,9 \times \sqrt{16 \times 10^{-3}} + 0,1 \times \sqrt{30,1 \times 10^{-3}}} = 1,07 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

d'où  $\eta = 1,3\eta_0$  qui vaut bien  $\eta = 1,4 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

Le nombre de Reynolds relatif à l'écoulement est  $\mathcal{R}e = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{92 \times 30/3,6 \times 900 \times 10^{-3}}{1,4 \times 10^{-5}}$ , soit  $\mathcal{R}e = 4,9 \times 10^7$ .

La rugosité relative vaut  $\varepsilon = \frac{5 \times 10^{-5}}{900 \times 10^{-3}} = 5,6 \times 10^{-5}$ .

On en déduit, par lecture sur l'abaque de Moody  $\lambda = 0,011$ .

On calcule alors la pression en sortie de la première canalisation :

$$P_s = \sqrt{P_e^2 - \frac{16}{\pi^2} \rho_0 P_0 \lambda L \frac{Q_0^2}{D^5}} = \sqrt{(96 \times 10^5)^2 - \frac{16}{\pi} \times 0,73 \times 10^5 \times 0,011 \times 17 \times 10^3 \times \left( \frac{13 \times 10^9}{365 \times 24 \times 3600} \right)^2 \frac{1}{(0,9)^5}}$$

soit  $P_s = 92,6 \times 10^5 \text{ Pa}$ . La pression en sortie est bien de l'ordre de 93 bar.

On a donc une chute de pression  $\Delta P = 96 \times 10^5 - 93 \times 10^5 = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$  pour une longueur  $L_1 = 17 \text{ km}$ , soit

une perte de charge linéique de  $18 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ .

10. Dans la seconde canalisation, on a une chute de pression  $\Delta P = 85 \times 10^5 - 76 \times 10^5 = 9 \times 10^5 \text{ Pa}$  pour une longueur  $L_2 = 174 \text{ km}$ , soit une perte de charge linéique de  $5,2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Un diamètre de 900 mm entraîne une perte de charge linéique de  $18 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ ; la pression serait trop faible à la sortie de la seconde canalisation (la plus longue) si on garde le diamètre de la première canalisation.

### 1.3 Injection de THT

11. L'ajout d'un composé odorant permet de détecter les fuites, le méthane n'ayant pas d'odeur.

## 2 Liquéfaction du gaz naturel : production de GNL

### 2.1 Généralités

12. On cherche sur le diagramme l'intersection entre l'isobare 1 bar et la courbe de saturation (courbe d'ébullition). On trouve une température légèrement inférieure à  $-160\text{ °C}$ , de l'ordre de  $-162\text{ °C}$ .

13. On lit alors le volume massique du GNL :  $\nu = 0,005\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

14. Avantages du transport du gaz naturel sous forme GNL :

- plus faible volume massique, donc une plus grande quantité transportée dans un faible volume;
- moins d'infrastructures (gazoducs), le transporte se faisant par bateaux en mer et par camion sur terre;
- possibilité de l'acheminer directement à l'utilisateur sous forme de bouteille.

### 2.2 Cycle de Linde de liquéfaction du méthane

15. On a le débit massique  $D_{m1}$  de l'état 1 à l'entrée du régénérateur  $R$ .

La fraction massique en vapeur étant  $x$ , le débit massique en sortie du circuit est donc  $D_{m1\text{bis}} = xD_{m1}$ .

La conservation du débit massique au niveau du mélangeur s'écrit  $D_{m1} = D_m + D_{m1\text{bis}}$ , soit  $D_{m1} = D_m + xD_{m1}$ . On en déduit

$$D_{m1} = \frac{D_m}{1-x} \quad \text{et} \quad D_{m1\text{bis}} = \frac{x}{1-x} D_{m1} = \frac{x}{1-x} D_m.$$

16. En cherchant l'intersection de l'isobare  $P = 100\text{ bar}$  avec les isothermes  $-63\text{ °C}$  et  $-82\text{ °C}$ , on lit

$$h_7 = 4,2 \times 10^2\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{et} \quad h_{7\text{bis}} = 3,1 \times 10^2\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Le point 9 sur situé sur la courbe de saturation à la pression de 1 bar; on lit  $h_9 = 5,1 \times 10^2\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Le régénérateur étant globalement calorifugé et ne comportant pas de partie mobile, l'évolution globale du fluide qui le traverse est isenthalpique.

Il est traversé d'une part par du liquide, avec un débit  $D_{m1}$ , dont la variation d'enthalpie massique est  $h_{7\text{bis}} - h_7$  avec un bilan  $D_{m1}$ , et d'autre part par de la vapeur, avec un débit  $D_{m1\text{bis}}$ , dont la variation d'enthalpie massique est  $h_{1\text{bis}} - h_9$ .

Le bilan global s'écrit donc

$$D_{m1}(h_{7\text{bis}} - h_7) + D_{m1\text{bis}}(h_{1\text{bis}} - h_9) = 0.$$

On peut démontrer cette relation en effectuant deux bilans :

— le liquide reçoit une puissance thermique  $P_{\text{th,gaz} \rightarrow \text{liq}}$  de la part du gaz dans l'échangeur, et le bilan pour le liquide s'écrit

$$D_{m1}(h_{7\text{bis}} - h_7) = P_{\text{th,gaz} \rightarrow \text{liq}}.$$

— le gaz reçoit une puissance thermique  $P_{\text{th,liq} \rightarrow \text{gaz}}$  de la part du liquide dans l'échangeur, et le bilan pour le gaz s'écrit

$$D_{m1\text{bis}}(h_{1\text{bis}} - h_9) = P_{\text{th,liq} \rightarrow \text{gaz}}.$$

L'échangeur étant globalement calorifugé, les transferts thermiques ne se font qu'entre les deux écoulements, donc  $P_{\text{th,liq} \rightarrow \text{gaz}} = -P_{\text{th,gaz} \rightarrow \text{liq}}$ . On en déduit la relation  $D_{m1}(h_{7\text{bis}} - h_7) + D_{m1\text{bis}}(h_{1\text{bis}} - h_9) = 0$ .

Avec les expressions de  $D_{m1}$  et  $D_{m1\text{bis}}$  établies précédemment et après simplification on obtient

$$h_{7\text{bis}} - h_7 + x(h_{1\text{bis}} - h_9) = 0.$$

On en déduit

$$h_{1\text{bis}} = h_9 + \frac{h_7 - h_{7\text{bis}}}{x}.$$

On calcule  $h_{1\text{bis}} = 6,0 \times 10^2\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

17. La relation  $D_m h_0 + D_{m1bis} h_{1bis} = D_{m1} h_1$  s'écrit  $D_m h_0 + \frac{x}{1-x} D_m h_{1bis} = \frac{D_m}{1-x} h_1$ , d'où

$$h_1 = x h_{1bis} + (1-x) h_0 .$$

On lit  $h_0$  sur le diagramme à la pression  $P_0 = 1$  bar et à la température  $T_0 = 7^\circ\text{C}$ , soit  $h_0 = 8,7 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

On en déduit  $h_1 = 7,6 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

18. On place le point 1 sur le graphique, à  $P_1 = 1$  bar et  $h_1 = 7,6 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . On se déplace ensuite sur l'isentrope jusqu'à la pression  $P_2 = 5$  bar, et on lit l'abscisse :  $h_2 = 10,0 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

On applique le premier principe pour un système en écoulement au compresseur (on néglige l'énergie cinétique, l'énergie potentielle de pesanteur, et le compresseur est calorifique) :

$$D_{m1} (h_2 - h_1) = P_{u1} .$$

On calcule  $P_{u1} = 6,2 \times 10^2 \text{ kW}$ .

19. On peut utiliser :

- un moteur électrique;
- un moteur diesel.

## Partie 2 — Aspects aérodynamiques d'une automobile

1. L'écoulement est turbulent dans le sillage, laminaire en dehors : On en déduit



$$v_{\max} = \left( \frac{2P}{SC_x \rho_0} \right)^{1/3} .$$

On trouve  $v_{\max} = 50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit  $v_{\max} = 180 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette valeur est tout à fait réaliste pour une voiture usuelle.

Le  $C_x$  dépend principalement :

- du nombre de Reynolds de l'écoulement;
- de la forme du véhicule.

2. Considérons comme système la voiture, dans le référentiel terrestre supposé galiléen. La voiture est soumise :

- à la réaction du sol qui ne travaille pas;
- à la réaction de l'air représentée par la traînée  $F_x$ , opposée à la vitesse  $\vec{v}$  (travail résistant);

Le théorème de la puissance cinétique s'écrit

$$\frac{dE_c}{dt} = \mathcal{P}_{\text{ext}} + \mathcal{P}_{\text{int}} .$$

La voiture se déplaçant à la vitesse  $v_{\max}$  constante, on a  $\frac{dE_c}{dt} = 0$ .

Le moteur développe la puissance  $\mathcal{P}_{\text{int}} = P$ . On en déduit

$$0 = -F_x v_{\max} + P$$

soit

$$0 = -\frac{1}{2} SC_x \rho_0 v_{\max}^3 + P .$$

3. L'énergie dégagée par la combustion du carburant est proportionnelle à la quantité de carburant, c'est-à-dire à son volume.

Cette énergie est convertie en énergie cinétique, proportionnelle à  $V^2$ . Le volume de carburant consommé est donc proportionnel à  $V^2$ ; on a donc  $x = 2$ .

4. Construisons le système fermé  $\Sigma$  défini ainsi :

- $\Sigma(t)$  comprend la masse  $m^*$  de fluide comprise entre  $AB$  et  $CD$  (système ouvert  $\Sigma^*$ ), ainsi que la masse  $dm_1$ ;
- $\Sigma(t+dt)$  comprend la masse  $m^*$  de fluide comprise entre  $AB$  et  $CD$  (système ouvert  $\Sigma^*$ ), ainsi que la masse  $dm_2$ .

Le système  $\Sigma$  étant fermé par construction, on a  $m(t) = m(t+dt)$ . On a  $m(t) = dm_1 + m^*$  et  $m(t+dt) = m^* + dm_2$  car le système ouvert  $\Sigma^*$  est en écoulement stationnaire, donc possède une masse constante.

On en déduit  $dm_1 = dm_2$ .

L'écoulement étant incompressible, on a

$$dm_1 = \rho S_e v_1 dt \quad \text{et} \quad dm_2 = \rho S_e v_2 dt .$$

On en déduit  $v_1 = v_2$ .

5. La quantité de mouvement du système fermé s'écrit, en notant  $\vec{P}^*$  la quantité de mouvement constante du fluide compris entre les sections  $AB$  et  $CD$  (écoulement stationnaire) :

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^* + dm_1 \vec{v}_1$$

et

$$\vec{P}(t + dt) = \vec{P}^* + dm_2 \vec{v}_2.$$

Avec  $dm_1 = dm_2 = \rho_0 S_e v_1 dt$ , on en déduit

$$\vec{P}(t + dt) - \vec{P}(t) = \rho_0 S_e v_1 dt (\vec{v}_2 - \vec{v}_1),$$

d'où

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \rho_0 S_e v_1 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1).$$

Le principe de la résultante cinétique s'écrit

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}_{\text{ext}}.$$

On en déduit la force exercée sur le tube de courant :

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \rho_0 S_e v_1 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1).$$

6. Comme  $\vec{F}_{\text{air} \rightarrow \text{véhicule}} = -\vec{F}_{\text{ext}}$ , on a

$$\vec{F}_{\text{air} \rightarrow \text{véhicule}} = -\rho_0 S_e v_1 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1).$$

On a

$$\vec{v}_1 = v_1 \cos \alpha \vec{e}_x - v_1 \sin \alpha \vec{e}_y$$

et, comme  $v_2 = v_1$

$$\vec{v}_2 = v_1 \cos \alpha \vec{e}_x + v_1 \sin \alpha \vec{e}_y.$$

On en déduit la composante perpendiculaire à la route, c'est-à-dire selon  $\vec{e}_y$ , de la force exercée par l'air sur le véhicule :

$$F_{\perp, \text{air} \rightarrow \text{véhicule}} = -\rho_0 S_e v_1^2 (\sin \beta + \sin \alpha).$$

Compte tenu de  $0 < \alpha < \pi/2$  et  $0 < \beta < \pi/2$ , on constate que  $F_{\perp} < 0$  : **la force plaque la voiture au sol.**

On peut remarquer que cette force est d'autant plus intense que  $\beta$  est grand, c'est-à-dire que l'aileron est relevé.

## Partie 3 — Le feu et l'eau

1. Sur la photo, on peut estimer que la hauteur  $h$  entre la nacelle d'où l'eau provient et le point culminant du jet est de l'ordre de la moitié de la hauteur  $H$  des tours au-dessus de la façade. D'après les données,  $H = 69 - 45 = 24$  m, d'où  $h = 12$  m.

La trajectoire du jet est parabolique, identique à la trajectoire balistique d'une particule lancée à la vitesse  $V_e$ . La composante horizontale de la vitesse est constante lors d'un tel mouvement :  $V_x = V_0 \cos \alpha$  où  $\alpha$  est l'angle que fait le jet avec l'horizontale au niveau de la lance. En estimant  $\alpha = 45^\circ$ , on a donc  $V_x = \frac{V_0}{\sqrt{2}}$ .

En prenant l'origine de l'énergie potentielle au niveau de la nacelle, la conservation de l'énergie d'une particule de masse  $m$  (une goutte d'eau par exemple) s'écrit

$$\frac{1}{2} m V_e^2 = \frac{1}{2} m V_x^2 + mgh$$

soit

$$\frac{V_e^2}{2} = \frac{V_x^2}{4} + gh.$$

On a donc  $V_e = 2\sqrt{gh}$ . On obtient  $V_e = 22 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

2. La vitesse de l'eau dans le tuyau se déduit du débit  $Q = \frac{\pi d^2}{4} V$ , d'où  $V = \frac{4Q}{\pi d^2}$ .

On a  $Q = 500 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{0,5}{60} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . On calcule  $V = 2,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La vitesse de l'eau est bien plus faible dans le tuyau qu'à la sortie du jet. Le jet dispose d'une buse de faible diamètre à sa sortie, ce qui permet d'obtenir une vitesse d'éjection plus élevée par conservation du débit volumique.

3. En supposant le fluide parfait, on peut appliquer la relation de Bernoulli entre la sortie de la pompe à  $z = 0$  et l'extrémité de la lance à  $z = h$ , soit comme la vitesse est la même en tout point de la lance

$$\frac{P_p}{\rho} + \frac{V^2}{2} + 0 = \frac{P_\ell}{\rho} + \frac{V^2}{2} + gh,$$

d'où  $\Delta P = \rho gh$ .

On calcule  $\Delta P = 2,9 \times 10^5 \text{ Pa} = 2,9 \text{ bar}$ .

4. Évaluons le nombre de Reynolds dans le tuyau :

$$\text{Re} = \frac{\rho V d}{\eta} = \frac{10^{-3} \times 2,2 \times 70 \times 10^{-3}}{10^{-3}}$$

soit  $\text{Re} = 1,5 \times 10^5$ .

Cette valeur est largement supérieure à 3000; l'écoulement est donc **turbulent**.

5. La perte de charge linéique est une différence de pression par unité de longueur, donc  $J$  est homogène au rapport d'une pression sur une longueur.

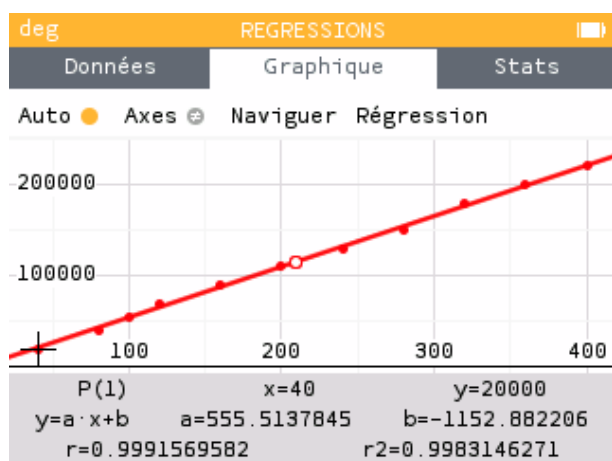
Comme  $\rho V^2$  est homogène à une pression (cf. Bernoulli par exemple), le terme  $\frac{\rho V^2}{d}$  est aussi homogène au rapport d'une pression sur une longueur.

On en conclut que **le facteur  $f$  est sans dimension**.

6. Le débit étant fixé, la vitesse  $V$  l'est aussi dans un tuyau de diamètre constant. Le diamètre est constant le long du tuyau. La chute de pression pour une longueur  $L$  est donnée par

$$\Delta P = f \frac{\rho V^2}{2d} L.$$

Si  $f$  ne dépend pas de la longueur du tuyau, la loi  $\Delta P(L)$  est linéaire. Représentons  $\Delta P$  en fonction de  $L$  pour le débit considéré (la pression a été convertie en pascal) :



On a bien une loi affine :  $f$  ne dépend pas de la longueur du tuyau.

7. Dans la représentation

$$\Delta P(L) = f \frac{\rho V^2}{2d} L$$

la pente vaut  $a = f \frac{\rho V^2}{2d} = 556 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ .

On en déduit  $f = 1,6 \times 10^{-2}$ .

La formule de Coolebrook permet d'exprimer la rugosité relative

$$\frac{\varepsilon}{d} = 3,7 \left[ 10^{-\frac{1}{2\sqrt{f}}} - \frac{2,51}{\text{Re}\sqrt{f}} \right].$$

## Partie 4 — Les perchlorates

1. Selon la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des constituants selon

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$

où  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques (positif pour un produit, négatif pour un réactif).

2. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{KClO}_3(\text{s})) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{KClO}_4(\text{s}))$$

On calcule  $\frac{\varepsilon}{d} = 2,7 \times 10^{-4}$ .

8. En l'absence de perte de charge, la surpression nécessaire pour alimenter la lance en haut de la nacelle est  $\rho g h = 2,9 \text{ bar}$ .

La perte de charge régulière pour le tuyau de 200 m est  $\Delta P_{\text{rég}} = 1,1 \text{ bar}$  d'après le tableau.

La différence de pression totale à appliquer est donc  $\Delta P = \Delta P_{\text{rég}} + \rho g h$ , soit  $\Delta P = 4,0 \text{ bar}$ .

Il peut de plus y avoir des **pertes de charges singulières** au niveau des coudes du tuyau, du changement de section au niveau de la buse de sortie.

9. Nous allons appliquer un bilan d'énergie mécanique au système ouvert constitué par la pompe :

$$D_m \left[ \frac{P_s}{\rho} - \frac{P_e}{\rho} \right] = \mathcal{P}.$$

La pression en entrée est  $P_e = 1 \text{ bar}$ .

Pour avoir une pression  $P_\ell = 6 \text{ bar}$  au niveau de la lance, la perte de charge totale dans le tuyau étant  $\Delta P = 4 \text{ bar}$ , il faut au début du tuyau, c'est-à-dire à la sortie de la pompe, une pression  $P_s = 10 \text{ bar}$ .

Le débit massique étant donné par  $D_m = \rho Q$ , la puissance est donnée par

$$\mathcal{P} = Q(P_s - P_e) = \frac{0,5}{60} (10 \times 10^5 - 1 \times 10^5)$$

soit  $\mathcal{P} = 7,5 \text{ kW}$ .

10. Chaque lance a été utilisée avec le débit volumique  $Q = 500 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 2 heures. Avec 18 lances, le volume d'eau total est

$$V = 18 \times 500 \times (2 \times 60) = 1,1 \times 10^6 \text{ L}$$

soit  $V = 1,1 \times 10^3 \text{ m}^3$ .

avec  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  car  $\text{O}_2$  est dans son état standard de référence.

On a donc  $\Delta_r H^\circ = 35,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Comme  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est **endothermique**.

3. D'après la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

4. On en déduit par séparation des variables, dans l'ap-

proximation de Ellingham

$$\int_{K^\circ(T_1)}^{K^\circ(T)} d(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT'}{T'^2}$$

soit

$$\ln \left( \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

d'où

$$K^\circ(T) = K^\circ(T_1) \exp \left[ \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

5. On calcule

$$K^\circ(T_0) = 6,43 \times 10^{-2} \times \exp \left[ \frac{35,1 \times 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{210} \right) \right]$$

soit  $K^\circ = 1,70 \times 10^{-4}$ .

6. La constante d'équilibre ne dépend, pour une réaction donnée, que de la température. **Elle n'est donc pas influencée par les conditions de pression** qui règnent sur Mars.

7. Le quotient de réaction s'écrit

$$Q_r = \frac{a(\text{KClO}_3(\text{s})) \sqrt{a(\text{O}_2(\text{g}))}}{a(\text{KClO}_4(\text{s}))}.$$

Pour les espèces solides, on a

$$a(\text{KClO}_3(\text{s})) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{KClO}_4(\text{s})) = 1.$$

Comme  $a(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$ , on obtient

$$Q_r = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}.$$

8. À l'équilibre, on a  $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T_0)$ , d'où

$$P_{\text{O}_2,\text{éq}} = P^\circ (K^\circ(T_0))^2.$$

On calcule  $P_{\text{O}_2,\text{éq}} = 2,89 \times 10^{-8} \text{ bar} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .

9. L'enthalpie libre de la réaction étudiée s'écrit

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ(T_0)} \right) = RT \ln \sqrt{\frac{P'_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2,\text{éq}}}} = \frac{RT}{2} \ln \left( \frac{P'_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2,\text{éq}}} \right)$$

Comme  $P'_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2,\text{éq}}$ , on a  $\Delta_r G > 0$ .

La réaction se produit dans le sens  $\leftarrow$ .