

## DS physique-chimie n°3

A. Lutter contre le réchauffement climatiqueI A l'aide de la chimieI.I Stocker le dioxyde carbone

Equation de la réaction (R) :  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s})$

1.

Selon la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{MgCO}_3(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$

A.N.  $\Delta_r H^\circ = -2 \cdot 1090 - 905 + 2170 + 2 \cdot 394 = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{MgCO}_3(\text{s})) + S_m^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - S_m^\circ(\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})) - 2S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$

A.N.  $\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 65,5 + 43,4 - 95 - 2 \cdot 214 = -348,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. L'enthalpie libre standard s'écrit  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

Les valeurs ci-dessus, calculées à 298 K sont considérées valables à 353 K. Donc

$$\Delta_r G^\circ = -3,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } K^\circ = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = 3,79$$

3. L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  s'écrit  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ . Q étant le quotient de réaction de la réaction.

L'enthalpie G du système physico chimique diminue lors de toute réaction spontanée.

Avec  $dG = \Delta_r G d\xi$ ,  $dG < 0$  (réaction spontanée) et  $d\xi$  (sens direct) permet d'en déduire  $\Delta_r G < 0$  pour une réaction spontanée dans le sens directe.

4.  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln(Q/K^\circ)$   $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q/K^\circ < 1$

$$\text{Avec } Q = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}}\right)^2 \quad Q/K^\circ < 1 \Leftrightarrow \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}}\right)^2 < K^\circ \Leftrightarrow P_{\text{CO}_2} > P^\circ \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{K^\circ}\right)}$$

A.N.  $p_{\text{CO}_2} > \sqrt{\left(\frac{1}{3,79}\right)} \text{ bar}$  soit une pression partielle en  $\text{CO}_2$  minimale de **0,51 bar** que doit avoir le gaz injecté pour que la fixation sous forme de carbonate de magnésium puisse se faire à 80 °C.

La pression choisie de 25 bars est très supérieure à cette pression minimale, la réaction dans le sens direct est spontanée et totale puisque l'on impose constamment cette valeur et donc  $\Delta_r G$  reste négative. dans ces conditions.

Données à 298 K

Espèce	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-2170	-394	-1090	-905
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	95,0	214	65,5	43,4

## 1.2 Le Biogaz

Données :

Pouvoir calorifique ( énergie thermique libérée lors de la consommation d'une mole de carburant)

méthane :  $803 \text{ kJ.mol}^{-1}$

fuel :  $7600 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On considère la réaction de combustion du méthane :  $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

5. En utilisant le pouvoir calorifique donné, déterminer l'enthalpie standard de réaction

En s'appuyant sur une modélisation à justifier, déterminer la température maximale atteinte lors de la combustion du méthane en présence d'une quantité juste suffisante de dioxygène.

$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$   $\Delta H = \Delta_r H^\circ \cdot \xi = Q$  à pression constante

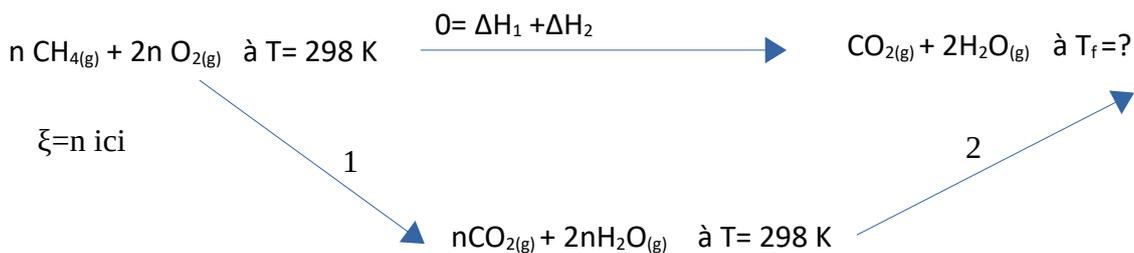
Pour  $\xi = 1 \text{ mol}$   $\Delta_r H^\circ = \Delta H$  en valeur donc  $\Delta_r H^\circ = 803 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### Hypothèses : conditions pour avoir une température maximale

On considère la combustion du méthane isobare et adiabatique ,

On considère la réaction totale et l'on se place dans les proportions stœchiométriques au départ pour que les réactifs disparaissent tous , on aura ainsi une température maximale.

On peut décomposer la transformation en deux étapes



$$n \cdot \Delta_r H^\circ + [n \cdot c_p(\text{CO}_2) + 2n \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})](T_f - T) = 0 \Leftrightarrow T_f = T - \frac{\Delta_r H^\circ}{c_p(\text{CO}_2) + 2 \cdot c_p(\text{H}_2\text{O})}$$

**Compléments : A.N.  $T_f = 298 + 803000 / (38,5 + 2 \cdot 36,2) = 7782 \text{ K}$**

6.

Combustion du méthane :  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$Q = 803 \text{ kJ/mol}$  de carburant ou de mol de  $\text{CO}_2$  libérées.

Combustion du fuel :  $\text{C}_{16}\text{H}_{34} + 49/2 \text{ O}_2 = 16 \text{ CO}_2 + 17 \text{ H}_2\text{O}$

$Q = 7600 \text{ kJ/mol}$  de carburant donc pour 16 mol de  $\text{CO}_2$ .

Avec  $Q = \xi \Delta_r H^\circ = n_{\text{CO}_2} \cdot \Delta_r H^\circ$   $Q$  énergie thermique

A énergie thermique égale soit pour 1000 J libérée

La combustion du  $\text{CH}_4$  libère  $1/803$  mol de  $\text{CO}_2$

La combustion du fuel libère  $16/7600$  mol de  $\text{CO}_2$  donc

$$n_{\text{CO}_2, \text{fuel}} = n_{\text{CO}_2, \text{gaz}} \cdot 16 \cdot 803 / 7600 = 1,7 n_{\text{CO}_2, \text{gaz}}$$

**La combustion du méthane libère moins de  $\text{CO}_2$  que celle du fuel : 0,6 fois moins**

## II A l'aide de la thermodynamique appliquée

### Cogénération au biogaz

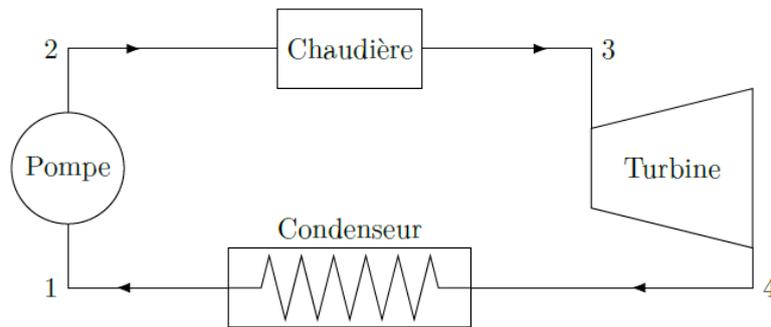


Figure 3 Schéma d'une centrale à vapeur

### II.1) Description du cycle thermodynamique

7. Dans la chaudière, le fluide reçoit le transfert thermique de la combustion :  $Q_c > 0$ . Il fournit un travail à la turbine pour faire tourner l'arbre  $W_t < 0$ . Enfin il cède un transfert thermique dans le condenseur, récupérable par la suite,  $Q_f < 0$ .

8. La combustion est **externe** car ce n'est pas le fluide caloporteur de la machine qui subit la combustion mais un fluide extérieur. Il n'y a donc pas nécessité de renouveler le fluide caloporteur. On trouve des cycles à combustion interne dans les moteurs automobiles par exemple (cycle essence et Diesel).

9. Le rendement se définit comme le rapport entre la grandeur valorisable ou utile et la grandeur coûteuse. Ici on souhaite valoriser le travail récupéré par la turbine et l'énergie coûteuse provient de la chaudière. Le rendement est une grandeur positive soit :

$$r = |W_t / Q_c| = \frac{-W_t}{Q_c}$$

10. Au cours d'un cycle, la variation d'une fonction d'état est nulle.

Pour le premier principe :  $\Delta U_{cycle} = 0$   $W_t + Q_c + Q_f = 0$   $W_t = -Q_c - Q_f$

Le rendement devient :  $r = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

Pour le second principe :

$$\Delta S_{cycle} = S_{ech} + S_c = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} - \frac{S_c T_f}{Q_c}$$

Soit finalement :

$$r = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{S_c T_f}{Q_c}$$

11.12 Le rendement de Carnot  $r_c$  s'obtient pour un cycle considéré réversible soit  $S_c = 0$  et donc :

$$r_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \text{A.N. : } r_c = 1 - \frac{300}{603} = 0,502 \text{ soit } 50,2\%$$

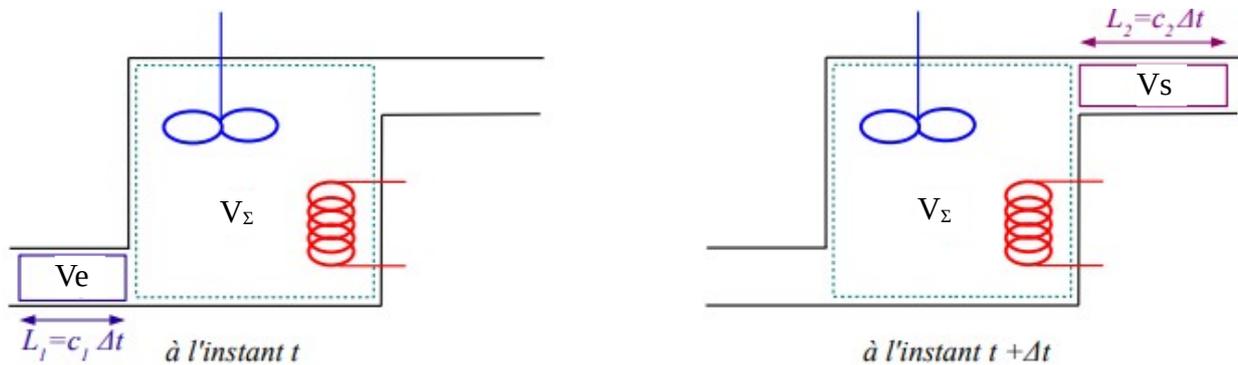
### II.2) Premier principe industriel

**13.**

On néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle

On s'intéresse à la transformation du **système fermé** étant

à t dans le volume  $V_e + V_\Sigma$  et à t+dt dans le volume  $V_s + V_\Sigma$



Le système étant fermé sa masse est constante :  $\delta m_e + M_\Sigma(t) = \delta m_s + M_\Sigma(t + dt)$

Le régime étant stationnaire  $M_\Sigma$  est indépendante du temps :  $M_\Sigma(t) = M_\Sigma(t + dt)$

Le système étant fermé sa masse est constante :  $\delta m_e + M_\Sigma = \delta m_s + M_\Sigma$  donc  $\delta m_e = \delta m_s = \delta m$

Application du premier principe :  $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{amont}} + \delta W_{\text{aval}} + \delta W_{\text{indiqué}} + \delta Q$

( $\delta W_{\text{indiqué}}$  travail des parties mobiles)

- Variation de l'énergie interne du système fermé étudié pendant dt

$$dU = U(t + dt) - U(t) = (\delta m_s u_s + U_\Sigma(t + dt)) - (\delta m_e u_e + U_\Sigma(t))$$

Le régime étant stationnaire  $U_\Sigma$  est indépendante du temps :  $U_\Sigma(t) = U_\Sigma(t + dt)$

$$dU = \delta m_s u_s - \delta m_e u_e = \delta m_s (u_s - u_e)$$

- évaluation des travaux des forces de pression du fluide amont aval

$$\delta W_{\text{amont}} = P_e S_1 L_1 = P_e V_e = P_e v_e \delta m \quad \delta W_{\text{aval}} = -P_s S_2 L_2 = -P_e V_s = -P_s v_s \delta m$$

- Bilan  $dU = \delta W + \delta Q \Leftrightarrow \delta m (u_s - u_e) = P_e v_e \delta m + P_s v_s \delta m + \delta W_{\text{indiqué}} + \delta Q$  **soit**

$$(h_s - h_e) = w_{\text{indiqué}} + q$$

$$w_{\text{indiqué}} = \delta W / \delta m \quad \text{travail massique}$$

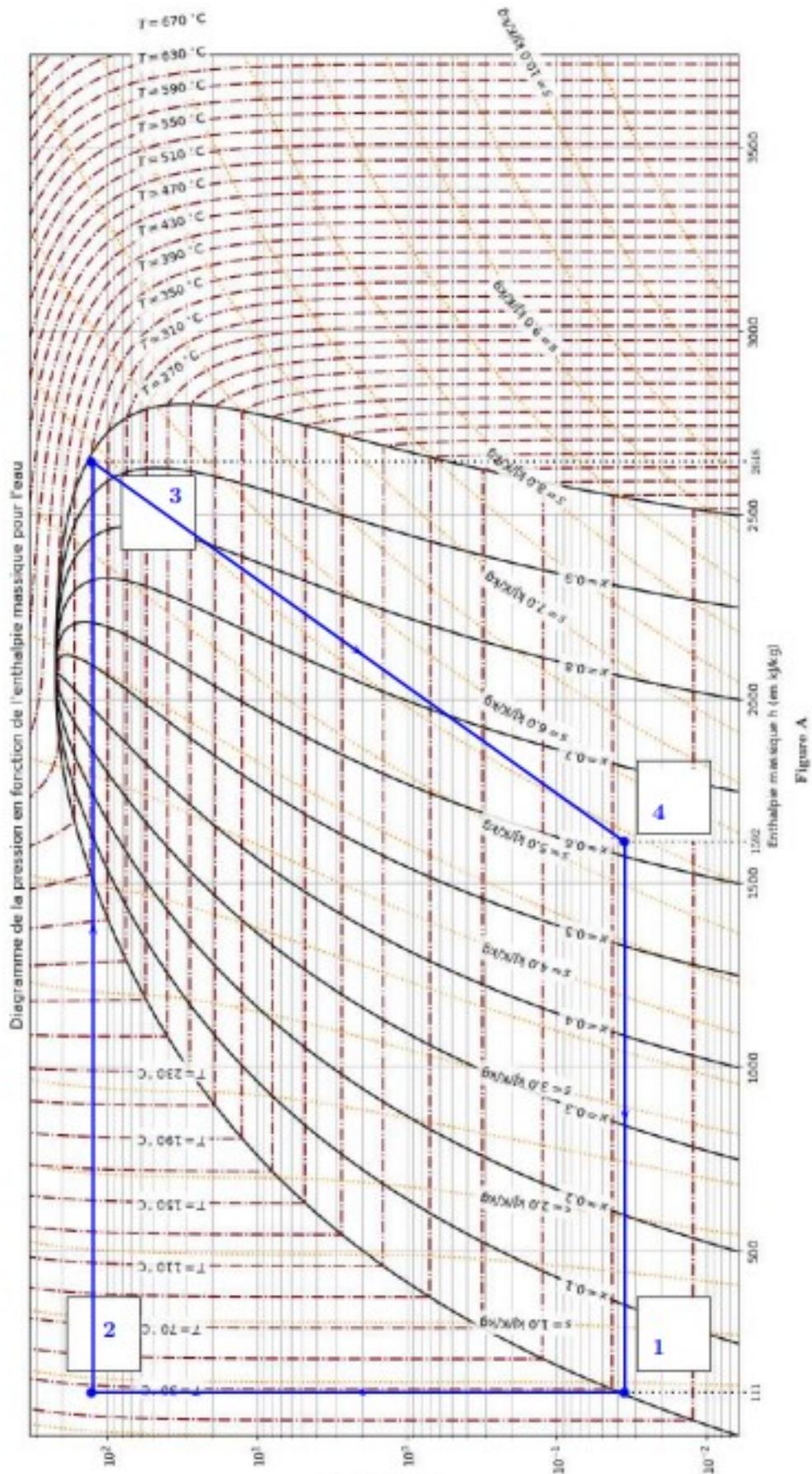
$$q = \delta Q / \delta m \quad \text{chaleur massique}$$

**14.**  $P = \delta W / dt$  et  $Dm = \delta m / dt$

En divisant par dt Le bilan d'énergie obtenu :  $D_m (h_s - h_e) = P_{\text{indiqué}} + P_{th}$

### II.3) Diagramme des frigorigères

15.



16. En utilisant le premier principe industriel, en négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielles, on a dans la chaudière (sans partie mobile) :  $q_c = h_3 - h_2$

Par lecture graphique avec  $h_2 \approx h_1 = 111 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $h_3 = 2648 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ :

$$q_c = 2648 - 111 = 2537 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

17. De la même façon que précédemment, dans la turbine adiabatique :

$$w_t = h_4 - h_3 = 1592 - 2648 = -1056 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

18. On a graphiquement  $h_2 \approx h_1$  soit  $\Delta h_{12} \approx 0$  et  $h_2 - h_1 = w_p$  soit  $|w_p| \ll |w_t|$ .

19. La transformation  $4 \rightarrow 1$  est une condensation isobare. Elle sert à récupérer l'eau à l'état liquide. De plus la liquéfaction permet de céder une plus grande énergie thermique dans le condenseur, réutilisable ensuite.

20. En utilisant le théorème des moments :  $x_{v4} = \frac{h_4 - h_1}{h_v(T_f) - h_l(T_f)} = \frac{h_4 - h_1}{\Delta h_v(T_f)}$

AN. :  $x_{v4} = \frac{1592 - 111}{2530 - 111} = 0,61$

21. Puissance mécanique  $P_t$  reçu par la turbine :  $P_t = -w_t \times D_{m1} = 1056 \text{ kW} \approx 1 \text{ MW}$

L'ordre de grandeur est cohérent avec le type de machine.

#### II.4) Récupération de l'énergie thermique

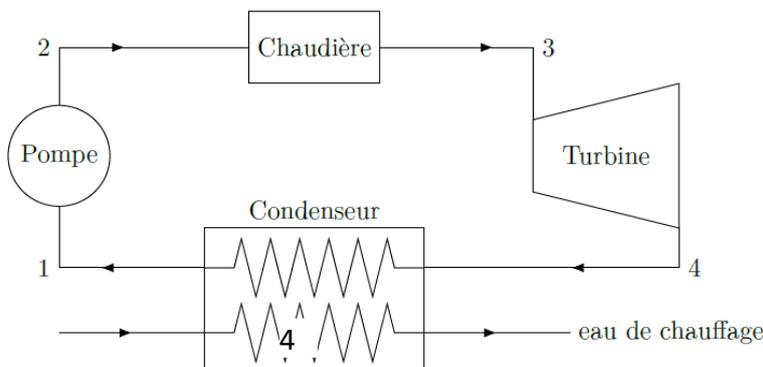


Figure 10 Centrale à vapeur avec récupération de l'énergie thermique dans le condenseur

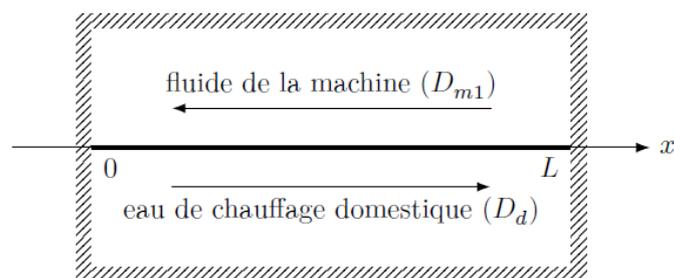


Figure 5 Schéma du condenseur

On suppose les fluides en écoulement stationnaire. On puise l'eau de chauffage domestique à la température  $T_d(x=0)=5,0^\circ\text{C}$ , avec un débit  $D_d$ . Elle ressort de l'échangeur à la température  $T_d(x=L)=60^\circ\text{C}$ .

22. Sachant que le condenseur est calorifugé, on peut considérer que toute la puissance thermique cédée par l'eau de la machine est récupérée. Calcul de la puissance cédée (à l'aide d'un premier principe industriel et de la lecture graphique à nouveau) :

$$P_f = q_f \times D_{m1} = \Delta h_{41} \times D_{m1} = (h_1 - h_4) \times D_{m1} = (111 - 1592) \times 1,0 = -1481 \text{ kW}$$

$$23. P_d = D_d \times q_d = D_d \times \Delta h_d = D_d \times c_{eau} (T(L) - T(0)) \quad D_d = \frac{P_d}{c_{eau} (T(L) - T(0))}$$

Application numérique :

$$D_d = \frac{1481 \cdot 10^3}{4180 (60 - 5)} = 6,4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

24. .

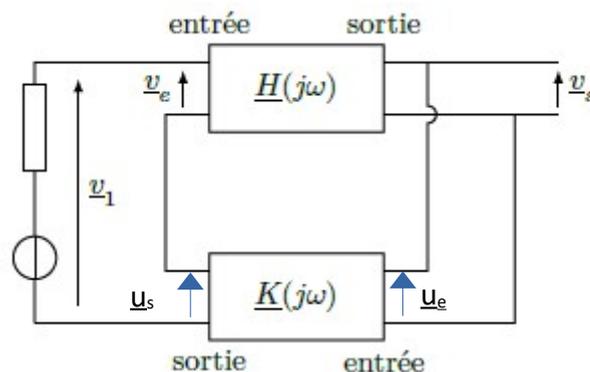
$$e_{cogen} = \left| \frac{q_f + w_t}{q_c} \right| = 1 \text{ Résultat cohérent car à présent on estime qu'il n'y a plus aucune perte.}$$

## B. Oscillateurs électroniques

On s'intéresse ici aux dispositifs résonateurs ou oscillateurs : ils sont capables de générer des oscillations à une fréquence qui leur est propre.

**B-1**

Dans le circuit électrique d'oscillation est ajoutée une « contre-réaction » ; on va s'intéresser, dans un premier temps, au rôle de la contre-réaction. Le circuit étudié est représenté figure 6.



25.  $u_e = v_s$  et  $u_s = v_1 - v_e$

26. Donner les relations

a.  $H(j\omega) = \frac{v_s}{v_e}$  ; b.  $K(j\omega) = \frac{u_s}{u_e} = \frac{v_1 - v_e}{v_s}$

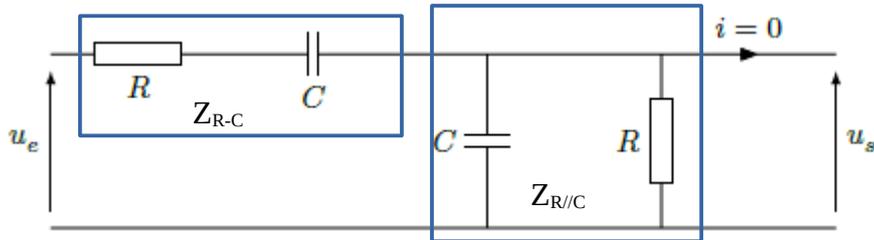
27.  $K(j\omega) = \frac{v_1}{v_s} = \frac{v_e}{v_s} = \frac{v_1}{v_s} = \frac{1}{H(j\omega)}$  soit  $A(j\omega) = \frac{v_s}{v_e} = \frac{H(j\omega)}{1 + K(j\omega)H(j\omega)}$

28. Il faut que le gain  $|A|$  tende vers l'infini à la pulsation choisie  $\omega$ , il faut donc que le module du dénominateur tende vers 0, et donc que  $K(j\omega)H(j\omega) = -1$  à la pulsation choisie.  
 déduire deux relations :

29. entre les gains  $|H(j\omega)| * |K(j\omega)| = 1$  (R1) ;

30. entre les phases  $\arg(H(j\omega)) + \arg(K(j\omega)) = \pi$  (R2).

B.2



31. On procède à des impédances équivalentes, puis à un diviseur de tension :

$$u_s = u_e * \frac{Z_{R//C}}{Z_{R-C} + Z_{R//C}} = u_e * \frac{1}{\frac{Z_{R-C}}{Z_{R//C}} + 1}$$

avec  $Z_{R-C} = R + \frac{1}{jC\omega}$  et  $\frac{1}{Z_{R//C}} = \frac{1}{R} + jC\omega$

$$K(j\omega) = \frac{u_s}{u_e} = \frac{1}{\frac{Z_{R-C}}{Z_{R//C}} + 1} = \frac{1}{(R + \frac{1}{jC\omega}) * (\frac{1}{R} + jC\omega) + 1}$$

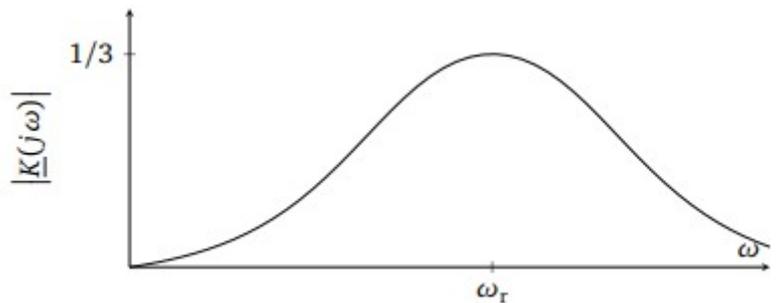
$$K(j\omega) = \frac{1}{3 + jRC\omega + \frac{1}{jRC\omega}}$$

32.  $|K(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{3 + (RC\omega - \frac{1}{RC\omega})^2}}$

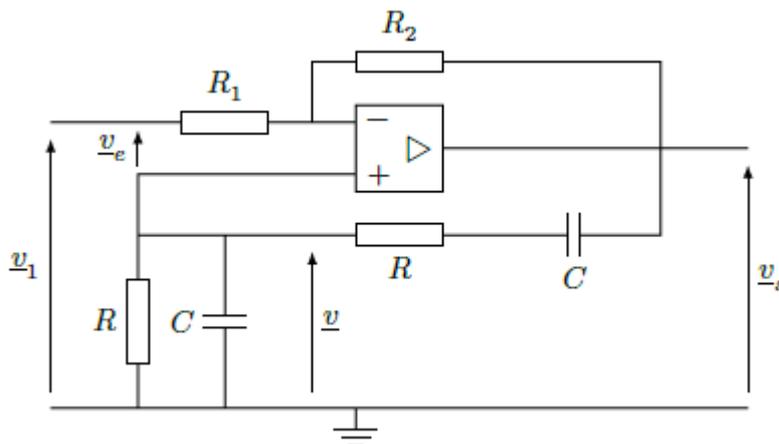
pour  $\omega = 1/RC$ ,  $|K| = 1/3$  valeur max

$\lim |K| = 0$  quand  $\omega$  tend vers 0  
 $\lim |K| = 0$  quand  $\omega$  tend vers l'infini

33. pour  $\omega = 1/RC$ ,  $|K| = 1/3$  valeur max



B3  $\omega_0 = 1/RC$



34.  $\frac{|v_s|}{|u_e|} = |K(j\omega_0)| = \frac{1}{3}$

35.  $\frac{v_1 - v}{R_1} = \frac{v - v_s}{R_2}$

36.  $v = v_1 - v_e$  donc  $v_e = v_1 - v$   
 $\frac{v_1 - v}{R_1} = \frac{v - v_s}{R_2} \Leftrightarrow \frac{v_e}{R_1} = \frac{v - v_s}{R_2} \Leftrightarrow v = v_s + \frac{R_2}{R_1} v_e$

37. En déduire l'expression de la fonction de transfert  $H(j\omega_0)$ .

$v = \frac{v_s}{3} = v_s + \frac{R_2}{R_1} v_e \Leftrightarrow -\frac{2}{3} \frac{v_s}{v_e} = \frac{R_2}{R_1}$  on retrouve  $\frac{v_s}{v_e} = -\frac{3}{2} \frac{R_2}{R_1}$

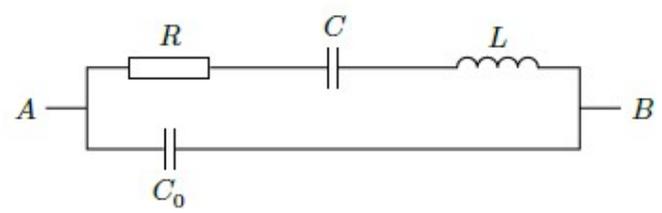
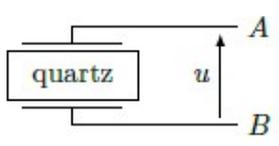
38. En utilisant les résultats précédents, proposer des valeurs de  $R_1$  et de  $R_2$  permettant à ce montage de fonctionner comme oscillateur ( $v_1=0$  et  $v_s$  non nulle)

$|H(j\omega)| * |K(j\omega)| = 1$  (R1) donne  $\frac{3}{2} \frac{R_2}{R_1} * \frac{1}{3} = 1 \Leftrightarrow \frac{R_2}{R_1} = 2$

(R2) :  $\arg(K(j\omega_0)) + \arg(H(j\omega_0)) = \pi$  est vérifié car le premier est réel positif, le second est réel négatif.

On peut prendre  $R_1 = 1,0 \text{ k}\Omega$  et  $R_2 = 2,0 \text{ k}\Omega$ .

**B4 -**



$\omega \rightarrow 0$ , le condensateur est assimilable à un interrupteur ouvert donc le quartz est assimilable à un interrupteur ouvert

et  $\omega \rightarrow \infty$ . ici c'est la l'inductance qui est assimilable à un interrupteur ouvert, et le condensateur à un fil donc le quartz est assimilable à un fil. **40**  $\omega_1$ , l'impédance est réelle,  $\omega_2$ , l'impédance n'est pas définie

Le comportement du quartz est capacitif pour  $\text{Im}(Z_{AB}) < 0$  soit dans les zones hachurées

