

Thermodynamique industrielle

Dosages

*La colle commence par une question de cours extraite de la liste ci-dessous et se poursuit par un exercice.
Je rappelle que vous trouverez sur mon site la version complétée du poly de cours,
ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler s'il en manque!*

Au programme

Chapitre 16 : Diagrammes et tables thermodynamiques

Questions de cours et exercices.

Chapitre 17 : Thermodynamique des installations industrielles

Questions de cours et exercices.

Révisions R8 : Dosages

Question de cours et exercices. Les dosages en deux étapes faisant très régulièrement l'objet de parties de l'épreuve de chimie, des exercices à ce sujet pourront éventuellement être posés.

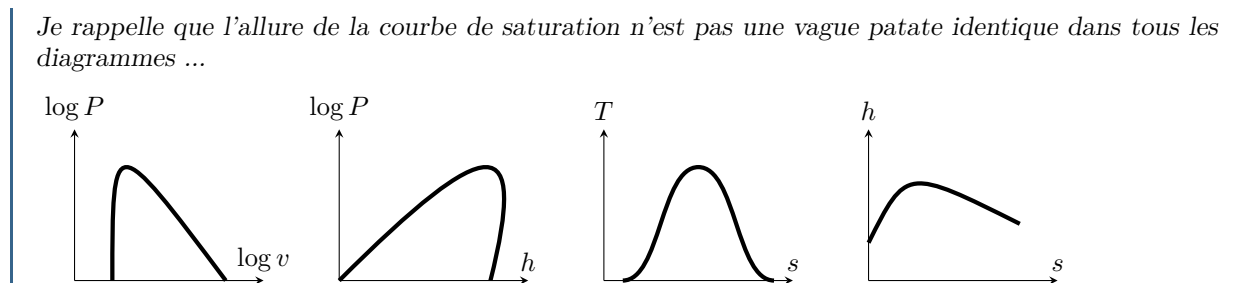
Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT (trinômes 1 à 8) seront interrogés sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler!*

16.1 - Établir le théorème des moments pour une fonction au choix de l'interrogateur : volume, enthalpie ou entropie.

16.2 - Représenter l'allure d'un diagramme au choix de l'interrogateur et établir l'allure d'une famille de courbe iso dans des cas limites.

- ▷ diagramme de Clapeyron (P, v) : isothermes (liquide + diphasé + gaz parfait) ;
- ▷ diagramme des frigoristes (P, h) : isothermes (liquide + diphasé + gaz parfait) ;
- ▷ diagramme entropique (T, s) : isobares (diphasé + gaz parfait) et isenthalpe (gaz parfait) ;
- ▷ diagramme de Mollier (h, s) : isobares (diphasé) et isothermes (gaz parfait).



16.3 - Par lecture du diagramme des frigoristes du R22 (page suivante), déterminer

- ▷ l'enthalpie de vaporisation sous 20 bar ;
- ▷ la pression de vapeur saturante à 20 °C ;
- ▷ l'état physique, l'enthalpie massique, l'entropie massique et le volume massique du fluide sous 3 bar et à 50 °C.

17.1 - Pour un moteur OU un réfrigérateur OU une pompe à chaleur (au choix de l'interrogateur), indiquer le sens réel (signe) des échanges énergétiques, par exemple sur un schéma. Définir le rendement (l'efficacité) en fonction des énergies échangées au cours du cycle, puis établir l'expression du rendement (efficacité) de Carnot.

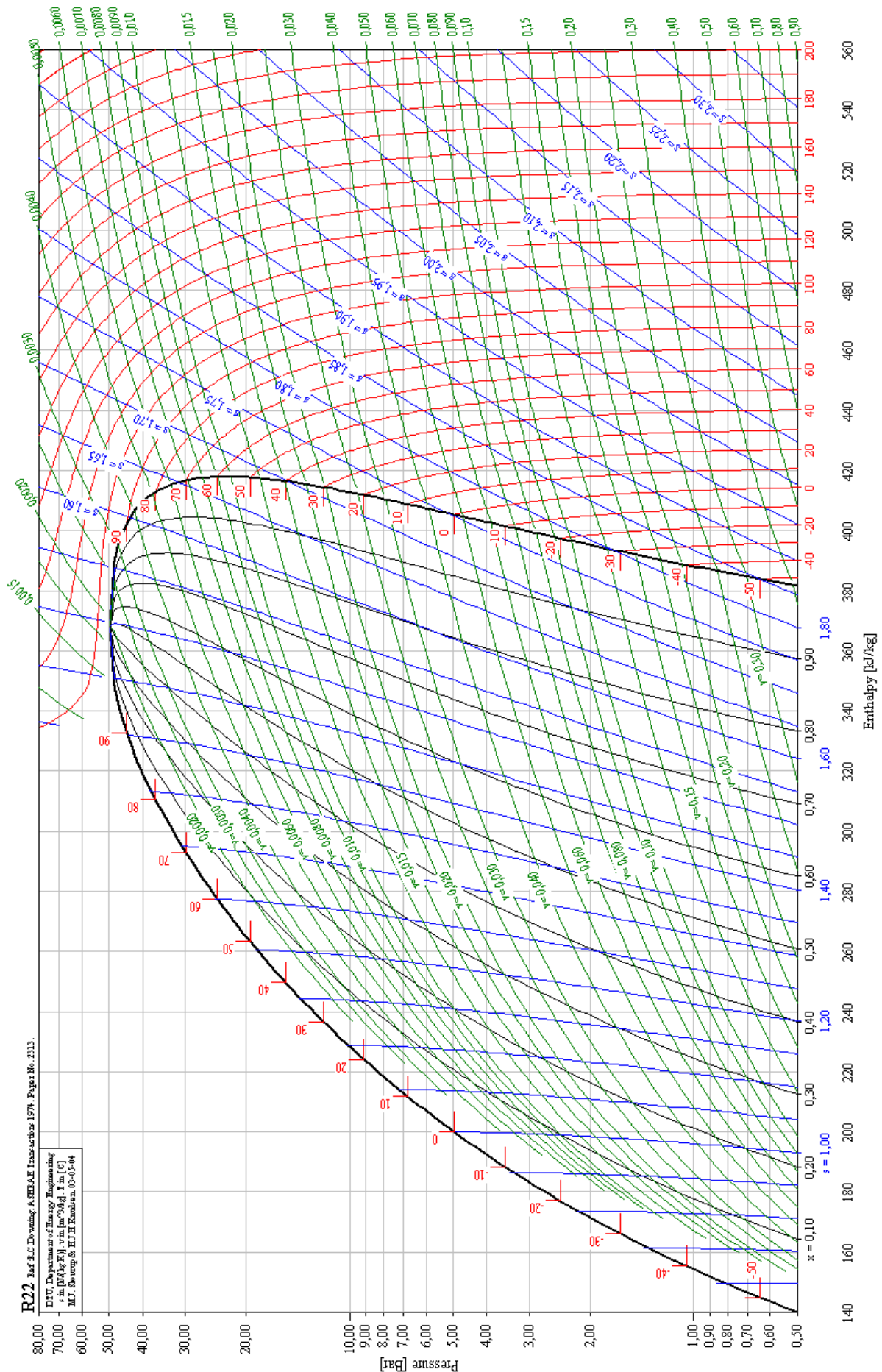


Figure 1 – Diagramme des frigoris du R22. Le cadre en haut à gauche indique les grandeurs représentées et leur unité : « s in kJ/(kgK), T in °C, v in m³ · kg⁻¹ »

Pour établir sans erreur les expressions des efficacités de Carnot, le plus simple est de dire que cette limite est atteinte pour un fonctionnement réversible de la machine, puis de partir du second principe sous la forme

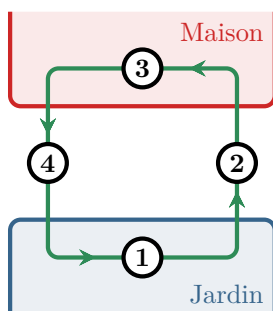
$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \underset{\text{cycle}}{=} 0.$$

Bien sûr, il est un peu plus général de partir de l'inégalité ... mais cela ajoute une difficulté par rapport aux signes. Enfin, j'ai fait en cours une démonstration conservant l'entropie créée jusqu'au bout calcul : elle est intéressante pour bien comprendre que c'est la création d'entropie qui limite l'efficacité, mais je la déconseille dans une copie.

(★) 17.2 - Démontrer le premier principe de la thermodynamique appliqué à un fluide en écoulement stationnaire.

La démonstration est notoirement très longue : outre l'habituel travail de mémorisation, les étudiants doivent également faire un travail de concision, pour tout dire en un minimum de mots et de temps.

17.3 - Pour un composant thermodynamique au choix de l'interrogateur, indiquer son rôle et simplifier l'écriture du premier principe en justifiant les hypothèses faites. Les composants à connaître sont le détendeur, la turbine, le compresseur, la tuyère, l'échangeur simple flux, l'échangeur double flux, le mélangeur et le séparateur.

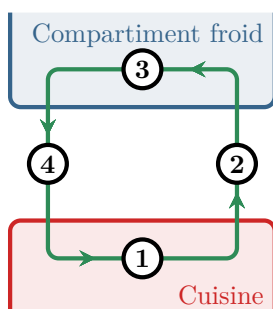


17.4 - Une pompe à chaleur est constituée de quatre composants thermodynamiques : un compresseur, un détendeur, un évaporateur et un condenseur. Indiquer à quel composant correspondent les bulles ① à ④ de la figure ci-contre. Justifier la réponse en expliquant soigneusement le rôle/la nécessité de chaque composant.

① Évaporateur ; ② Compresseur ; ③ Condenseur ; ④ Détendeur.

Le condenseur et l'évaporateur sont deux échangeurs dans lesquels le fluide frigorigène change d'état : dans le condenseur, il se liquéfie (= il se condense) en cédant de l'énergie au milieu extérieur alors que dans l'évaporateur, il se vaporise en prélevant de l'énergie à son environnement. Dans une pompe à chaleur, le fluide doit prélever de l'énergie à l'extérieur de la maison, c'est donc l'évaporateur qui s'y trouve, et la céder à l'intérieur, où se trouve le condenseur.

Concernant le compresseur et le détendeur, l'idée essentielle que les étudiants doivent savoir expliquer est qu'une machine frigorifique réalise un transfert thermique effectif de sens opposé au sens naturel ... mais lorsque le fluide caloporteur est au contact des sources dans les échangeurs, les « vrais » transferts thermiques ne peuvent se faire que dans le sens naturel. Ainsi, le fluide doit être plus froid que la source froide (T_f) lorsqu'il est en contact avec elle dans l'évaporateur et plus chaud que la source chaude (T_c) dans le condenseur. Or en sortie du condenseur le fluide est au moins à la température T_c , le refroidissement adiabatique dans le détendeur est donc indispensable pour que la température soit inférieure à T_f en entrée de l'évaporateur. De même, en sortie de l'évaporateur le fluide est au plus à la température T_f , l'échauffement adiabatique dans le compresseur est donc nécessaire également.



17.5 - Un réfrigérateur est constitué de quatre composants thermodynamiques : un compresseur, un détendeur, un évaporateur et un condenseur. Indiquer à quel composant correspondent les bulles ① à ④ de la figure ci-contre. Justifier la réponse en expliquant soigneusement le rôle/la nécessité de chaque composant.

① Condenseur ; ② Détendeur ; ③ Évaporateur ; ④ Compresseur

Dans un réfrigérateur, le fluide doit prélever de l'énergie au compartiment froid, c'est donc l'évaporateur qui s'y trouve, et la céder à l'air de la cuisine, où se trouve le condenseur. Mêmes justifications qu'à la question précédente pour le reste.

17.6 - Une pompe à chaleur est constituée de quatre composants thermodynamiques : un compresseur, un détendeur,

un évaporateur et un condenseur. La figure 2 représente son cycle dans le diagramme des frigoristes.

- ▷ Commenter le sens de parcours du cycle.
- ▷ Indiquer à quel composant correspondent chacune des étapes du cycle. Justifier la réponse.
- ▷ Déterminer le COP par lecture du diagramme.
- ▷ Comment se passe l'étape 3'3 ? Quel est son intérêt ?
- ▷ Même question pour l'étape 1'1.

1-2 : Compresseur (augmentation de la pression) ; 2-3 : Condenseur (il y a liquéfaction) ; 3-4 : Détendeur (chute de pression) ; 4-1 : Évaporateur (il y a vaporisation).

$$\text{Le COP vaut } -\frac{q_{\text{cond}}}{w_{\text{compr}}} = -\frac{h_3 - h_2}{h_2 - h_1} = -\frac{250 - 450}{450 - 405} \simeq 4$$

L'étape 3'3 est un sous-refroidissement, qui permet d'augmenter le COP : on voit graphiquement que cette étape augmente $|q_{\text{cond}}|$ sans changer w_{compr} .

L'étape 1'1 est une surchauffe, qui permet d'assurer que le compresseur n'aspire que de la vapeur sèche, même en cas de perturbation du cycle. Elle n'a pas d'intérêt thermodynamique, mais résulte de contraintes technologiques.

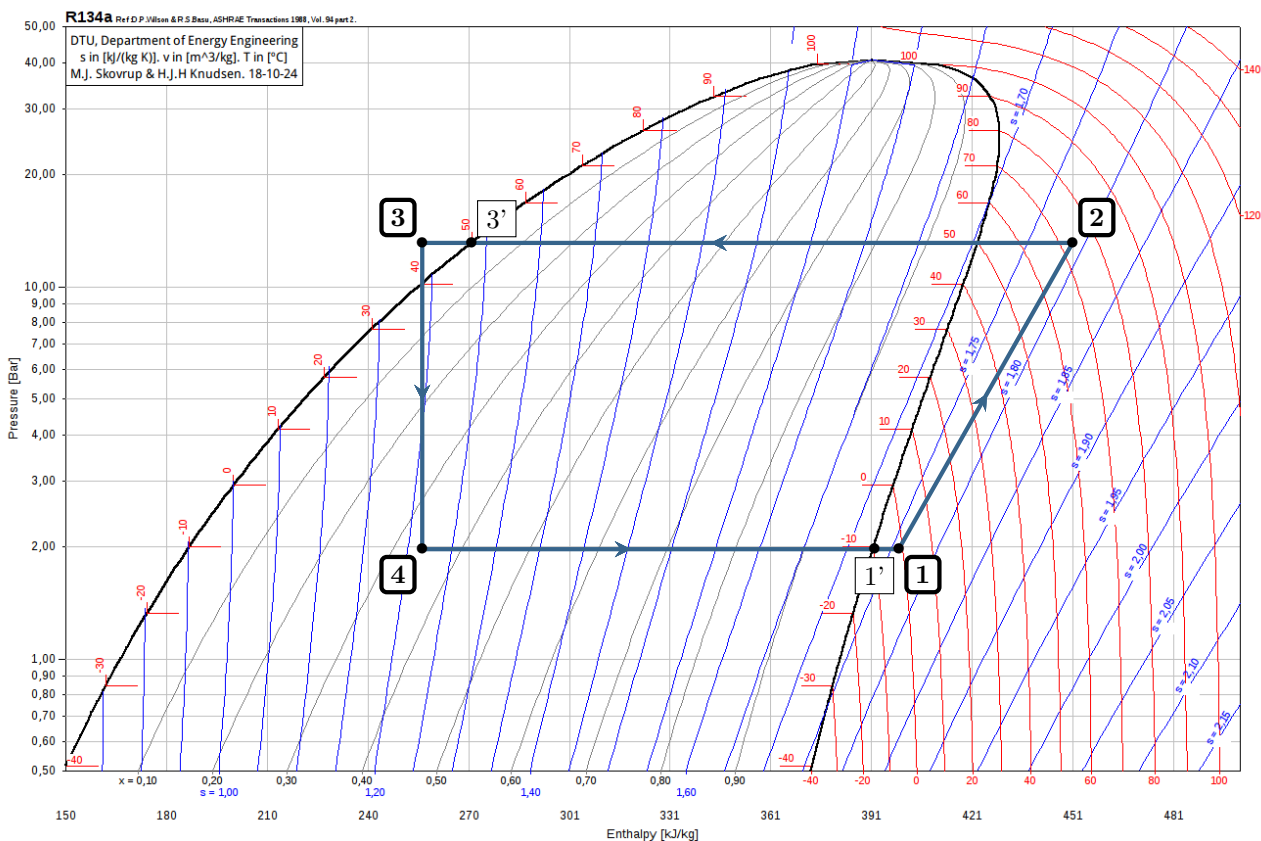


Figure 2 – Cycle de la PAC représenté dans le diagramme des frigoristes du R134a.

(★) 17.7 - La figure 3 représente le cycle suivi par l'eau du circuit secondaire d'une centrale nucléaire dans le diagramme entropique.

- ▷ Commenter le sens de parcours du cycle.
- ▷ Identifier à quelle étape du cycle correspond le passage dans le générateur de vapeur ? dans le condenseur ? Interpréter l'allure de la courbe correspondant au passage dans le GV.
- ▷ La détente 2-3 est réalisée dans deux turbines successives, séparées d'une étape de réchauffe 3'2', où l'eau traverse un échangeur thermique pour se vaporiser complètement. Quel en est l'intérêt ?
- ▷ Déterminer le rendement par lecture du diagramme.

GV = 1-2 (il y a vaporisation, précédée d'une phase où la température de l'eau liquide augmente, ce qui explique le point anguleux) ; condenseur = 3-4 (il y a liquéfaction).

La réchauffe permet d'augmenter le titre en vapeur en sortie de turbine par rapport à une détente en une étape, ce qui augmente sa durée de vie : c'est une contrainte technologique.

Le rendement tient compte de la réchauffe et des deux détente, et vaut

$$\eta = - \frac{(h_{3'} - h_2) + (h_3 - h_{2'})}{(h_2 - h_1) + (h_{2'} - h_{3'})} \simeq - \frac{2600 - 2800 + 2250 - 2750}{2800 - 150 + 2750 - 2600} \quad \text{soit} \quad \boxed{\eta = 0,25}$$

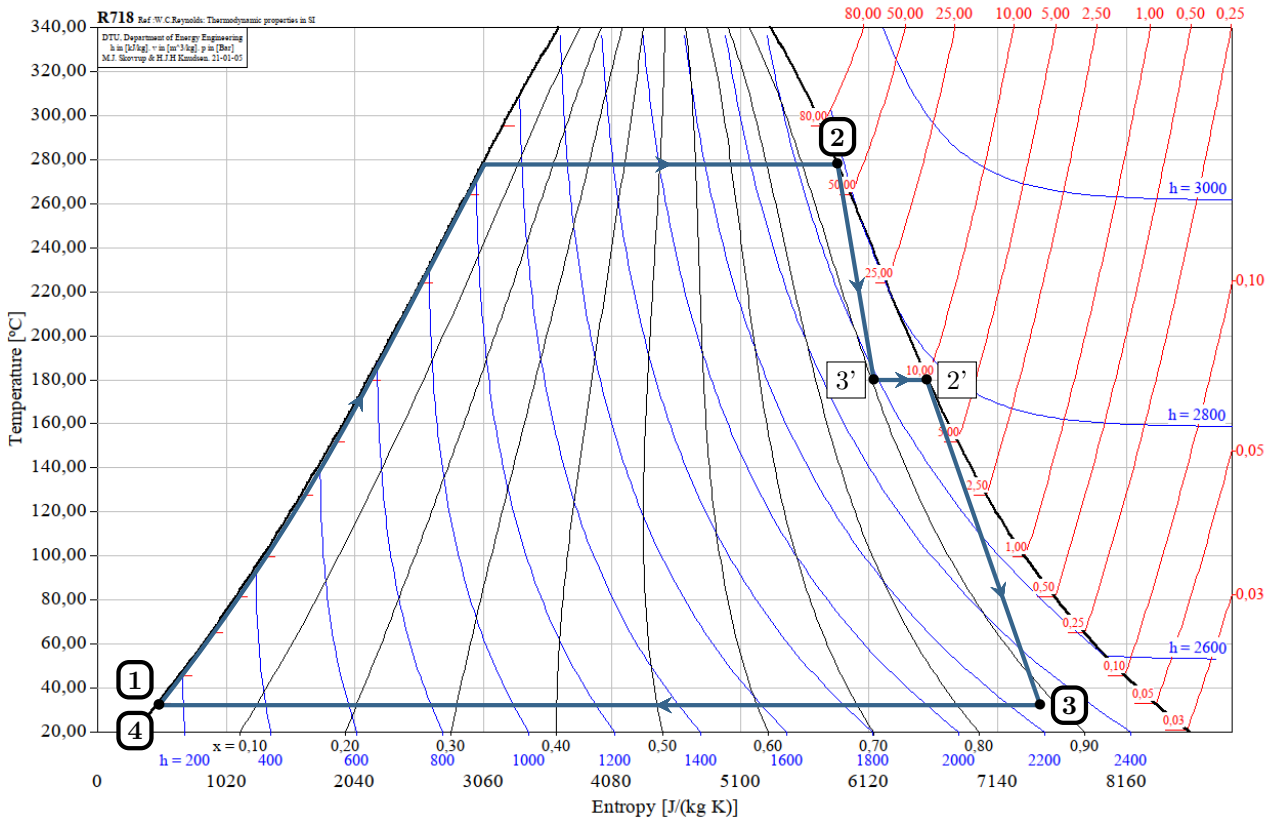
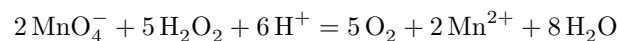
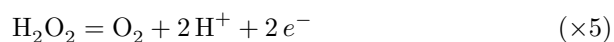
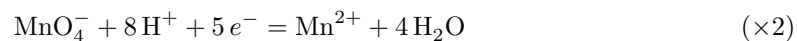


Figure 3 – Cycle de Rankine étagé représenté dans le diagramme entropique de l'eau.

R8.1 - On dose un volume V d'une solution d'eau oxygénée (couple O_2/H_2O_2) de concentration C inconnue par une solution de permanganate de potassium (couple MnO_4^-/Mn^{2+}) de concentration C_0 . Écrire l'équation de la réaction de titrage, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Réaction de titrage :

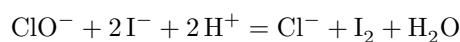
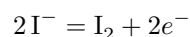
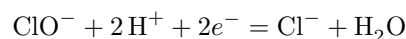


À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants donc

$$\begin{cases} C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \\ CV - 5\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{5}{2} \frac{V_E}{V} C_0$$

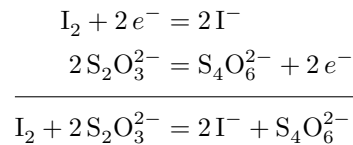
R8.2 - On fait réagir un volume V d'une solution d'eau de Javel (couple ClO^-/Cl^-) de concentration C inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



(remarque culturelle : cette écriture est « stoéchiométriquement correcte », mais pas chimiquement, car elle a en réalité lieu en milieu basique ... comme ça ne change rien pour la suite, inutile de s'en soucier dans cette question de cours!)

Deuxième réaction (totale et rapide) :



La première réaction permet de former une quantité de matière n_f de diiode, dont on montre à partir d'un tableau d'avancement (ou on le voit sur l'équation bilan) qu'elle est égale à la quantité de matière initiale CV en ions ClO^- . La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_f : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

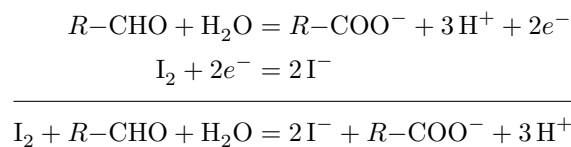
$$\begin{cases} n_f - \xi_E = 0 \\ C_0V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_f = \frac{C_0V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

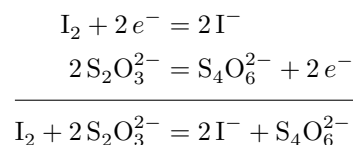
$$C = \frac{V_E}{2V}C_0.$$

R8.3 - On fait réagir un volume V d'une solution de glucose (réducteur noté symboliquement $R\text{-CHO}$ du couple $R\text{-COO}^-/R\text{-CHO}$) de concentration C inconnue avec une quantité de matière connue n_0 de diiode, supposé en excès. On dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



Deuxième réaction (totale et rapide) :



À partir d'un tableau d'avancement, on montre qu'à la fin de la première réaction, il reste une quantité de matière de diiode n_r qui vaut $n_r = n_0 - CV$. La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_r : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

$$\begin{cases} n_r - \xi_E = 0 \\ C_0V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_r = \frac{C_0V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

$$C = \frac{1}{V} \left(n_0 - \frac{C_0V_E}{2} \right).$$

Et après ?

- ▷ Chapitre 18 : Ondes électromagnétiques dans le vide ;
- ▷ Chapitre 19 : Réflexion des ondes électromagnétiques ;
- ▷ Révisions R8 : Dosages.

*** **Attention !** Pas de colles la semaine de la rentrée : c'est le concours blanc.