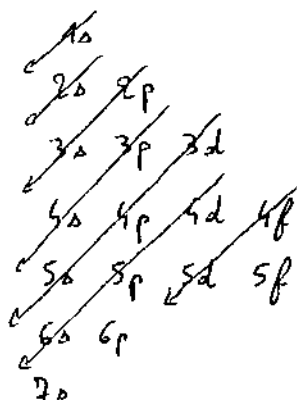


PROBLEME DE CHIMIE. Le TungstèneI) Le tungstène ; isotopes et cristallographie1) Propriétés fondamentales :

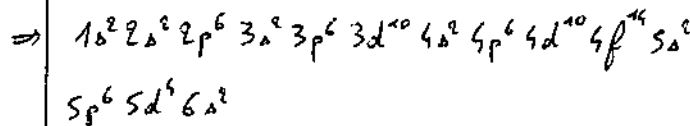
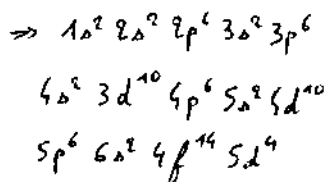
$$1-1) M_w = \frac{0,13}{100} \times 180 + \frac{26,3}{100} \times 182 + \frac{14,3}{100} \times 183 + \frac{30,67}{100} \times 184 + \frac{28,6}{100} \times 186$$

$$M_w = 183,9 \text{ g.mol}^{-1}$$

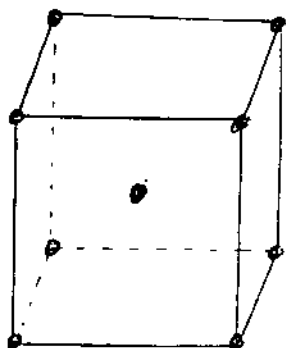
1-2) règle de Klechkowski : on remplit les orbitales à $(n+l)$ croissant. A $(n+l)$ constant, on remplit à n croissant



$$\Rightarrow Z = 74$$

2) Cristallographie :

2-1)

2-2) 1 atome au centre $\rightarrow 1$

+ 1 atome à chaque sommet du cube (chacun étant dans 8 cubes)

$$\Rightarrow 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2 \text{ atomes par maille}$$

coordination = nombre de plus proche voisin

$$\Rightarrow \text{coordination} = 8$$

(l'atome au centre du cube est au contact des 8 atomes aux sommets)

$$2-3) \text{ contact dans la diagonale du cube} \Rightarrow 4r = a\sqrt{3}$$

$$* \text{ compacité} = \frac{V_{\text{occupé par les atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$C = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi}{\frac{64}{3\sqrt{3}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$$

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

$$* \text{ masse volumique } \rho = \frac{n_{\text{atomes dans la maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$\rho = \frac{2 n_{\text{atome}}}{a^3} = \frac{2 M_w}{M_A a^3} = \frac{2 \times 183,9 \cdot 10^{-3}}{4,023 \cdot 10^{-23} \times (316 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho = 19400 \text{ kg.m}^{-3}$$

II) Comportement de l'élément tungstène en solution aqueuse :1) Généralités :

$$1-1) \text{ no}(W \text{ dans } W_{(aq)}) = 0$$

$$\text{no}(W \text{ dans } WO_{2(aq)}) = +III \quad \text{car } \text{no}(O) = -II$$

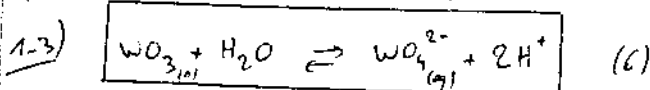
$$\text{no}(W \text{ dans } W_2O_5(aq)) = +VI$$

$$\text{no}(W \text{ dans } WO_3(aq)) = +VI$$

$$\text{no}(W \text{ dans } WO_4^{2-}(aq)) = +VI \quad \text{car } x + 4 \times (-2) = -2$$

$$\begin{array}{l} +VI : WO_3(aq), WO_4^{2-}(aq) \\ +V : W_2O_5(aq) \\ +IV : WO_2(aq) \\ 0 : W(aq) \end{array}$$

1-2) Dans $WO_3(a)$ et $WO_4^{2-}(aq)$, le tungstène est au même degré d'oxydation (+VI), donc l'équilibre en question n'est pas une demi-équation électronique.



1-4) $K_6 = \frac{[WO_4^{2-}][H^+]^2}{a_{WO_3(a)}} = C_6 [H^+]^2$
 $\begin{matrix} a_{WO_3(a)} & a_{H^+} \\ 1 \text{ (solide)} & 1 \text{ (solide)} \end{matrix}$

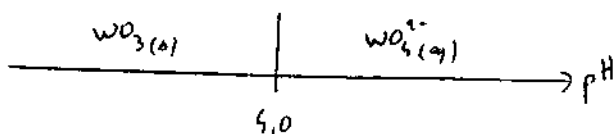
$\log K_6 = \log C_6 + 2 \log [H^+]$

$pK_6 = -\log C_6 + 2pH$

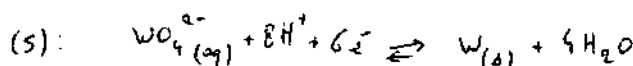
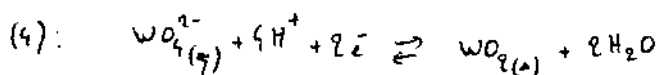
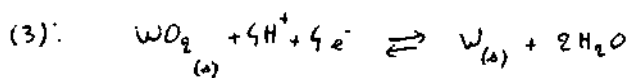
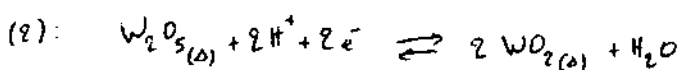
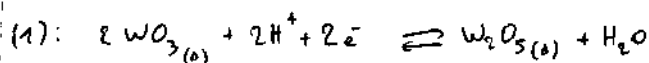
$\Rightarrow pH = \frac{pK_6 + \log C_6}{2}$

1-5) $pH = \frac{14,05 + \log 10^{-6}}{2} = \frac{14,05 - 6}{2} \Rightarrow pH = 4,0$

1-6) Au vu de l'équilibre (6), $WO_3(a)$ est l'acide conjugué de la base $WO_4^{2-}(aq)$.



2) Frontières Rédox :



2-1) D'après la formule de Nernst:

(1): $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{WO_3(a)}^2 [H^+]^2}{a_{W_2O_5(a)} a_{H_2O}}$
 $\begin{matrix} a_{WO_3(a)} & a_{H^+} & a_{W_2O_5(a)} & a_{H_2O} \\ 1 \text{ (solide)} & 1 \text{ (solide)} & 1 \text{ (solide)} & 1 \text{ (solide)} \end{matrix}$

$E_1 = -0,029 + 0,06 \log [H^+]$

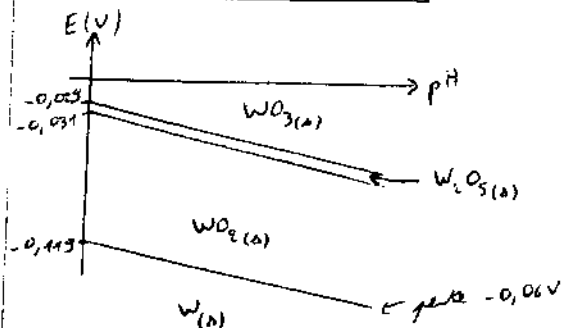
$E_1 = -0,029 - 0,06 pH$ en V

(2): $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$

$E_2 = -0,031 - 0,06 pH$ en V

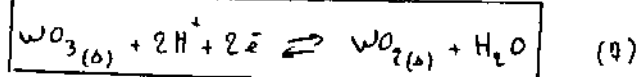
(3): $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{4} \log [H^+]^4$

$E_3 = -0,119 - 0,06 pH$ en V



$\Rightarrow$ le domaine de $W_2O_5(a)$ est très étroit

2-2) Si on fait abstraction du domaine de $W_2O_5(a)$, il faut s'intéresser au couple $WO_3(a) / WO_2(a)$.



(7) = (1) + (2) $\Rightarrow \Delta_r G_7^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0}{2}$

$\Rightarrow -2F E_7^0 = \frac{-2F E_1^0 - 2F E_2^0}{2}$

$\Rightarrow E_7^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$

2-3) $E_7^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{-0,029 - 0,031}{2} = -0,030V = E_7^0$

2-4) (4) = (7) - (6)

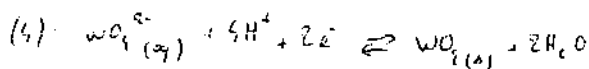
$\Rightarrow \Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_7^0 - \Delta_r G_6^0$ (loi d'action des masses)

$\Rightarrow -2F E_4^0 = -2F E_7^0 - (-RT \ln K_6)$

$\Rightarrow E_4^0 = E_7^0 - \frac{RT}{2F} \ln K_6 = E_7^0 - \frac{0,06}{2} \log K_6$

$E_4^0 = E_7^0 + 0,03 pK_6 = -0,030 + 0,03 \times 14,05$

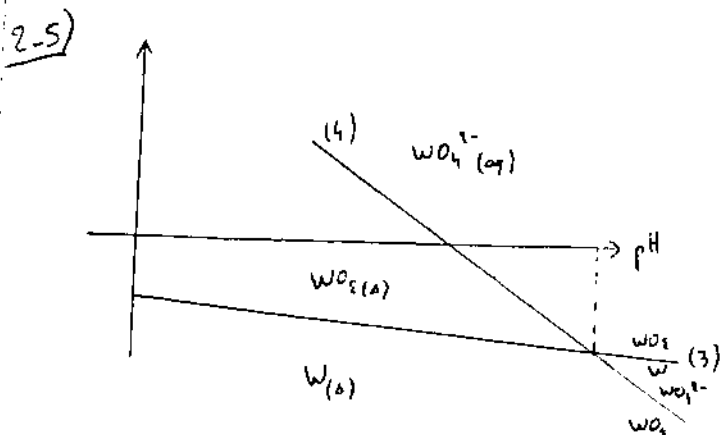
$\Rightarrow E_4^0 = 0,392V$



$$\Rightarrow E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^4 [\text{WO}_4^{2-}]$$

$$E_4 = 0,332 + 0,03 \log 10^{-6} + 0,12 \log [\text{H}^+]$$

$$E_4 = 0,212 - 0,12 \text{ pH} \quad \text{en V}$$

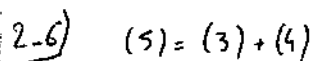
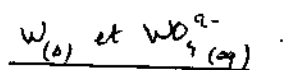


$$E_3 = E_4 \Rightarrow -0,119 - 0,06 \text{ pH} = 0,212 - 0,12 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 5,5$$

Pour $\text{pH} > 5,5$, WO_3 oxydant de WO_3/W et WO_3 réducteur de $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_3$ ont un domaine disjoint.

$\Rightarrow$ on a alors dissémination de WO_3 en



$$\Rightarrow \Delta_r G_5^\circ = \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

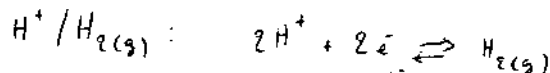
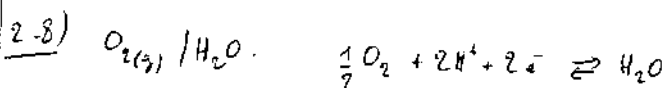
$$\Rightarrow -6 \text{ F E}_5^\circ = -4 \text{ F E}_3^\circ - 2 \text{ F E}_4^\circ$$

$$\Rightarrow E_5^\circ = \frac{2E_3^\circ + E_4^\circ}{3} = 0,051 \text{ V}$$

$$E_5 = E_5^\circ + \frac{0,06}{6} \log [\text{H}^+]^6 [\text{WO}_4^{2-}]$$

$$E_5 = -0,003 - 0,08 \text{ pH} \quad \text{en V}$$

2-7) d'amine 1 (oxydant en bas, réducteur en bas)



2-9) $E = 1,23 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2$
 1 bar par convention

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$E = 0,00 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$
 1 bar par convention

$$E = -0,06 \text{ pH}$$

* On constate que WO_3 et WO_4^{2-} ont un domaine commun avec celui de H_2O . Ils sont donc stables dans l'eau.

* W(s) n'a pas de domaine commun avec H_2O , il sera donc oxydé par l'eau.

* $\text{WO}_2(\text{s})$ n'a pas de domaine commun avec H_2O , mais leurs domaines sont très proches, et pour des raisons cinétiques, $\text{WO}_2(\text{s})$ est sans doute stable dans H_2O .

2-10) * immunité : l'attaque du métal n'est pas possible (domaine du métal)

* corrosion : l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à une espèce soluble, anion (ici $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$)

* passivation : l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à la formation d'un oxyde solide qui va protéger le métal d'une attaque ultérieure (ici $\text{WO}_3(\text{s})$ et $\text{WO}_2(\text{s})$)

CCL : pour $\text{pH} < 4,0$, on a passivation. En contre, pour $\text{pH} > 4,0$, le tungstène est corrodé.

III) Métallurgie préparative : réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène :

1) on a $\Delta_n G^\circ(T) = \Delta_n H^\circ(T) - T \Delta_n S^\circ(T)$
 $= -RT \ln K = -RT \ln 10 \log K$
 loi d'action des masses

$$\Rightarrow \log K = - \frac{\Delta_n H^\circ(T)}{RT \ln 10} + \frac{\Delta_n S^\circ(T)}{R \ln 10}$$

$$= \frac{A}{T} + B$$

$\Rightarrow \Delta_n H^\circ$ et $\Delta_n S^\circ$ sont supposés indépendants de la température.

Par identification : $\frac{-\Delta_n H^\circ}{R \ln 10} = -3266,9 \text{ K}$

$$\Rightarrow \Delta_n H^\circ = 3266,9 \times 8,314 \times \ln 10 = 62540 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n H^\circ = 62,54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2) $K_1 = \frac{a_{\text{WO}_3}^{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{WO}_2}^4 a_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{H}_2}^4}$
 1 (actifs)

$$K_1 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^4$$

Les activités des solides valent 1 :

$$K_2 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^3$$

$$K_3 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^3$$

$$K_4 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2$$

3) $A = -\Delta_n G = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$

identité thermodynamique : $dG = -SdT + VdP + \Delta_n G d\xi$

$$dG = -SdT + VdP - A d\xi = -A d\xi$$

isotherme isobare

or G est un potentiel thermodynamique quand on a une

évolution monotonique et monotone $\Rightarrow d\xi \leq 0$

$$\Rightarrow A d\xi \geq 0$$

* sens direct ($d\xi > 0$) $\Rightarrow A > 0$

* sens indirect ($d\xi < 0$) $\Rightarrow A < 0$

4) $A = -\Delta_n G = -\Delta_n G^\circ - RT \ln Q = RT \ln K - RT \ln Q$

$$A = RT \ln \frac{K}{Q}$$

Pour la réaction 1 :

Si $A < 0$, $Q > K \Rightarrow \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_\text{eq}$

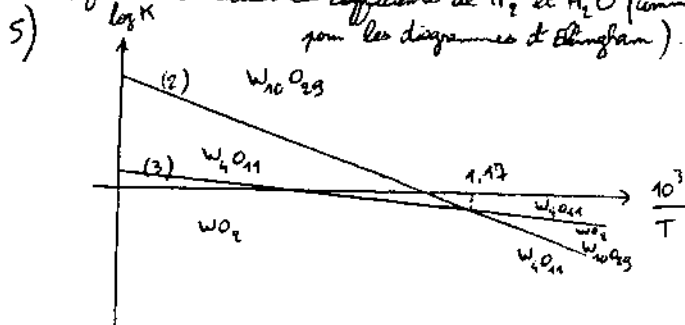
$$\Rightarrow \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > \log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_\text{eq} = \log K_1$$

$\Rightarrow$ on est au-dessus de la courbe

or si $A < 0$, on a évolution dans le sens indirect

$\Rightarrow$ domaine d'existence de l'espèce oxydante (WO_3)

Pour les réactions 2, 3 et 4, cela n'est pas complètement rigoureux à cause des coefficients stœchiométriques. Il aurait fallu normaliser les coefficients de H_2 et H_2O (comme pour les diagrammes d'Ellingham).

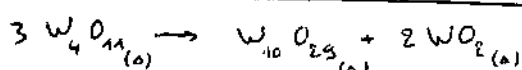


Pour $\frac{10^3}{T} > 1,17 \Rightarrow T < 855 \text{ K}$, W_4O_{11}

oxydant du couple $\text{W}_4\text{O}_{11}/\text{WO}_2$ et W_4O_{11} réduction du couple $\text{W}_{10}\text{O}_{23}/\text{W}_4\text{O}_{11}$ ont des domaines disjoints

$\Rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11}$ est alors thermodynamiquement instable.

W_4O_{11} se transforme en WO_2 et $\text{W}_{10}\text{O}_{23}$. C'est une dissimilation.



$$6) T = 900 \text{ K} \Rightarrow \frac{10^3}{T} = 1,11$$

$$\begin{array}{ll} \text{--- (1)} & \text{Selon la valeur du rapport } \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2}} \\ \text{--- (2)} & \text{on obtient } w_{\text{O}_3}, w_{\text{O}_2}, w_{\text{O}}, w_{\text{H}_2} \\ \text{--- (3)} & w_{\text{O}_2} \text{ ou } w \\ \text{--- (4)} & w_{\text{O}_2} \\ \text{--- (5)} & w \end{array}$$

7) Pour obtenir du métal tungstène, il faut se trouver en-dessous de la courbe 4

$$\log K_f = \frac{-2325}{900} + 1,650 \Rightarrow K_f = 0,117$$

$$= -0,93$$

$$\text{il faut } \Delta G_f > 0 \Rightarrow Q_f < K_f$$

$$\Rightarrow \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2 < 0,117$$

$$\Rightarrow \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{max}} = 0,341$$

si on tient compte du coeff stoechiométrique

$$(= 0,117 \text{ si on unit l'erreur d'arrondi})$$

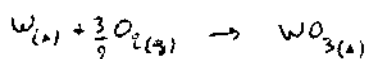
$$8) T = 900 \text{ K} < T_{\text{fus}}(\text{W}) = 3695 \text{ K}$$

$\Rightarrow$ le tungstène récupéré est solide.

IV) Une utilisation classique du tungstène:

1) Généralités:

* On remplace l'air par un gaz inerte pour éviter l'oxydation du tungstène par le dioxygène de l'air selon:



* Il vaut mieux utiliser un gaz inerte sous $P \approx 1 \text{ bar}$ plutôt que de faire le vide car ainsi l'ampoule est moins fragile (même force pressante des 2 côtés).

2) Sublimation du tungstène:

$$2.1) W_{(s)} \rightleftharpoons W_{(g)} \quad (1)$$

$$2.2) \begin{cases} -9,7158 = A + \frac{B}{2600} \\ -6,8624 = A + \frac{B}{3100} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = 7,9753 \\ B = -45337 \text{ K} \end{cases}$$

$$2.3) \begin{aligned} P(2600 \text{ K}) &= 1,92 \cdot 10^{-10} \text{ bar} \\ P(3100 \text{ K}) &= 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ bar} \end{aligned}$$

Ce sont des valeurs très faibles ($P_{\text{atm}} \approx 1 \text{ bar}$)
 $\Rightarrow$ le tungstène se sublimera facilement.

3) Vitesse d'évaporation du tungstène:

$$3.1) S = 2\pi R L$$

$$3.2) v_s = 10^{(9,34 - \frac{46500}{2800})} \Rightarrow v_s = 5,41 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$3.3) \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow dm = \rho dV$$

$$-dV = 2\pi R L du \Rightarrow -dm = \rho 2\pi R L du > 0$$

$$\text{Pendant le temps } dt: v_s dt = \frac{-dm}{2\pi R L}$$

$$\Rightarrow v_s dt = \rho du$$

$$\Rightarrow v_s t = \rho (R_0 - r)$$

$$3.4) r=0 \Rightarrow t = \frac{\rho R_0}{v_s} = 44,5 \cdot 10^5 \text{ s}$$

$$t = 1240 \text{ heures}$$

4) Les "lampes à isode":

4.1) Une réaction exothermique est une réaction qui libère de l'énergie sous forme de chaleur.

4.2) On a un équilibre en phase gazeuse. La variance est donc élevée. On peut donc fixer "beaucoup" de paramètres intensifs sans rompre l'équilibre. Si on ne modifie qu'un seul paramètre intensif, on aura déplacement de l'équilibre.

4-3) Loi de $V \propto T^{\frac{1}{H_{eff}}}$: une élévation (resp. diminution) de température, à pression constante, d'un mélange à l'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique (resp. exothermique).

Ici, le sens 1 est exothermique

⇒ augmenter T déplacera l'équilibre dans le sens 2
et diminuer T " " " " " 1

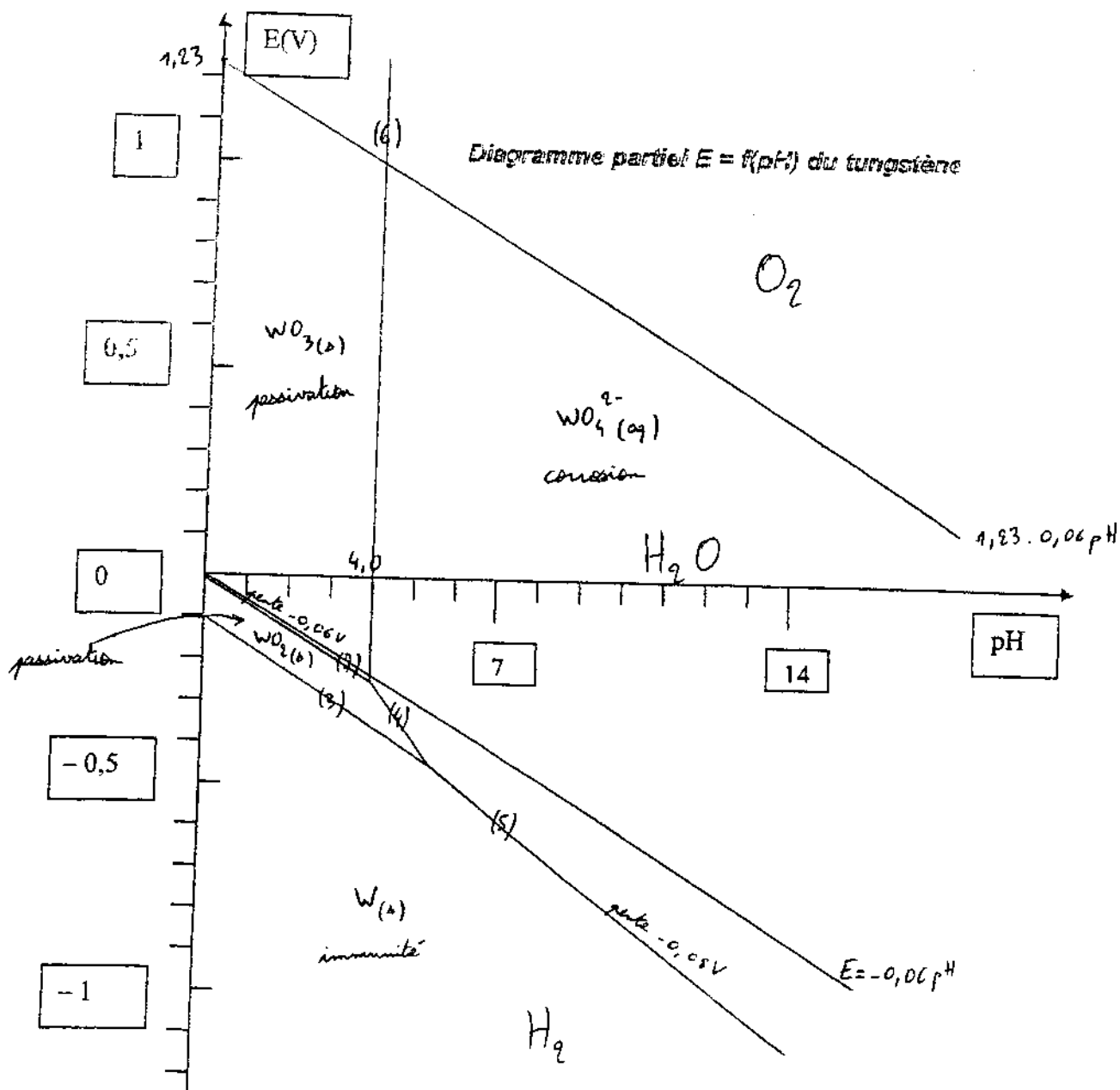
4-4) L'apport de $W_{(g)}$ se fait au niveau du filament.

Or près du filament, la température est plus élevée, donc l'équilibre (2) est déplacé vers la gauche, donc il y aura plus de $W_{(g)}$ près du filament que dans le reste de l'ampoule.

Or s'il y a "beaucoup" de $W_{(g)}$ près du filament, alors l'équilibre (1) se déplacera vers la gauche et on aura moins consommation de $W_{(s)}$, d'où une durée de vie supérieure.

Feuillet mobile n°1 (problème de chimie)

(à remettre avec la copie de chimie)



PROBLEME DE THERMODYNAMIQUE :

Etude du rendement thermique d'une installation motrice à vapeur

Première partie : étude de l'installation simple fonctionnant suivant le cycle de Rankine

Question 1 :

* Dans tout le problème, on néglige les variations d'énergies cinétique et potentielle, donc le bilan enthalpique s'écrit :

$$dh + \cancel{df_c} + \cancel{df_p} = \delta q_e + \delta w_i \Rightarrow dh = \delta q_e + \delta w_i$$

négligés

* Sur le fluide traversant les organes statiques :

$$dh = \delta q_e + \delta f_i \Rightarrow dh = \delta q_e$$

0 car pas de partie mobile

or les évolutions sont supposées réversibles, sauf dans le détendeur éventuel, donc d'après le second principe :

$$ds = \frac{\delta q_e}{T_e} + \delta f_{ir} = \frac{\delta q_e}{T} \quad (T = T_e \text{ car réversible})$$

$$\Rightarrow \delta q_e = T ds$$

$$\Rightarrow dh = T ds$$

D'autre part, on a l'identité thermodynamique :

$$dh = T ds + v dP \quad \text{or } dh = T ds$$

$$\Rightarrow dP = 0 \Rightarrow P = c^te$$

$\Rightarrow$ les évolutions dans les organes statiques de l'installation sont isobares.

* Bilan enthalpique pour le fluide traversant la pompe :

$$dh = \cancel{\delta f_c} + \delta f_i \Rightarrow dh = 0 \Rightarrow h = c^te$$

(adiabatique) négligé

$\Rightarrow$ L'évolution du liquide dans la pompe est isenthalpe

Question 2 :

* Bilan enthalpique pour le fluide traversant la turbine :

$$h_4 - h_3 = w_{i_T} + \cancel{q_e} \Rightarrow w_{i_T} = h_4 - h_3$$

adiabatique

* Bilan enthalpique pour le fluide traversant le générateur de vapeur :

$$h_3 - h_2 = q_{e23} + \cancel{w_{i23}}$$

pas de partie mobile

$$\Rightarrow q_{e23} = h_3 - h_2$$

* $\eta_{th0} = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{récupérer un travail au niveau de la turbine}}{\text{énergie apportée au niveau du générateur de vapeur}}$

$$\text{or } w_{i_T} < 0 \quad \text{et } q_{e23} > 0$$

$$\Rightarrow \eta_{th0} = \frac{-w_{i_T}}{q_{e23}} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2}$$

Seconde partie : installation à soutirage avec réinjection du liquide en aval du réchauffeur.

Question 3 :

* Bilan enthalpique pour la masse x_1 de fluide allant de 5 à 6 :

$$x_1 (h_{s6} - h_5) = Q_{e_{s56}} + \cancel{w_{i1}} \quad \text{pas de partie mobile}$$

$$\text{or } h_{s6} = h_6 \quad (\text{pompe} \Rightarrow \text{isenthalpe})$$

$$\Rightarrow x_1 (h_6 - h_5) = Q_{e_{s56}}$$

* Bilan enthalpique pour la masse 1 kg de fluide allant de 2 à 6 :

$$1 \times (h_6 - h_2) = Q_{e_{26}} + \cancel{w_{i1}} \quad \text{pas de partie mobile}$$

* or le réchauffeur est calorifugé $\Rightarrow$ la chaleur cédée par x_1 kg de fluide allant de 5 à 6 est reçue par 1 kg de fluide allant de 2 à 6 $\Rightarrow -Q_{e_{s56}} = Q_{e_{26}}$

$$\Rightarrow -x_1 (h_6 - h_5) = h_6 - h_2$$

$$\Rightarrow (1 + x_1) h_6 = x_1 h_5 + h_2$$

Question 4 :

$$* W_{i_T} = (1+x_1) w_{i_T} = x_1 w_{i_{T35}} + 1 \times w_{i_{T36}}$$

or d'après les bilans enthalpiques :

$$h_5 - h_3 = w_{i_{T35}} + q_2^{\text{adiabatique}}$$

$$h_4 - h_3 = w_{i_{T36}} + q_c$$

$$\Rightarrow w_{i_T} = \frac{x_1(h_5 - h_3) + (h_4 - h_3)}{1+x_1}$$

* bilan enthalpique pour le fluide traversant le générateur de vapeur : $h_3 - h_6 = q_{63} + w_{i_T}$ pas de partie mobile

$$\Rightarrow q_{63} = h_3 - h_6$$

$$\eta_{th1} = \frac{-w_{i_T}}{q_{63}} = \frac{x_1(h_3 - h_5) + (h_3 - h_4)}{(1+x_1)(h_3 - h_6)}$$

Question 5 :

$$\eta_{th1} = \frac{x_1(h_3 - h_5) + (h_3 - h_4)}{(1+x_1)h_3 - x_1 h_5 - h_2}$$

$$\eta_{th1} = \frac{(h_3 - h_4) + x_1(h_3 - h_5)}{(h_3 - h_2) + x_1(h_3 - h_5)} > \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2} = \eta_{th0}$$

car $\eta_{th0} < 1$ et $h_3 - h_5 > 0$ car $(h_5 - h_3) = w_{i_{T35}} < 0$ (turbine)

$$(\text{exemple : } \frac{2+1}{3+1} = \frac{3}{4} > \frac{2}{3})$$

Troisième partie : installation à soutirage avec réintroduction du liquide en amont du réchauffeur.

Question 6 :

bilan enthalpique pour le fluide traversant le détendeur :

$$dh = \delta q_2 + \delta w_{i_T}^{\text{statique}} \text{ donc si } \delta q_2 = 0, \text{ alors } dh = 0$$

Si l'évolution dans le détendeur statique est adiabatique, elle est aussi isenthalpe.

Question 7 :

* détenteur et groupe : isenthalpe $\Rightarrow h_{s1} = h_1 = h_2$

* bilan enthalpique pour la masse y_1 de fluide allant de 5 à 1

$$y_1(h_{s1} - h_5) = y_1(h_2 - h_5) = Q_{e_{5 \rightarrow 1}} + y_1^{\text{pas de partie mobile}}$$

* bilan enthalpique pour la masse $(1+y_1)$ de fluide allant de 6 à 2

$$(1+y_1)(h_6 - h_2) = Q_{e_{26}} + y_1^{\text{pas de partie mobile}}$$

* or le réchauffeur est adiabatique $\Rightarrow -Q_{e_{5 \rightarrow 1}} = Q_{e_{26}}$

$$\Rightarrow -y_1(h_1 - h_5) = (1+y_1)(h_6 - h_2)$$

$$\Rightarrow (1+y_1)h_6 = y_1 h_5 + h_2$$

On obtient le même résultat qu'à la question 3.

Question 8 :

On a la même chose qu'à la question 4

$\Rightarrow$ on obtient le même rendement thermique

$$\eta_{th} = \eta_{th1}$$

$\Rightarrow$ pas de différence entre la réintroduction en amont ou en aval.
($x_1 = y_1$)

Quatrième partie : installation à deux soutirages

Question 9 :

C'est exactement la même démonstration que pour la question 3 :

$$\Rightarrow (1+x_1)h_6 = x_1 h_5 + h_2$$

Question 10 :

* bilan enthalpique de 7 à 8 :

$$x_2(h_{s8} - h_7) = x_2(h_8 - h_7) = Q_{e_{7 \rightarrow 8}} + x_2^{\text{pas de partie mobile}}$$

$\uparrow$
groupe isenthalpe

* bilan enthalpique de 6 à 8 :

$$(1+x_1)(h_8 - h_6) = Q_{e_{68}} + y_1^{\text{pas de partie mobile}}$$

* or le réchauffeur est adiabatique $\Rightarrow -Q_{e_{7 \rightarrow 8}} = Q_{e_{68}}$

$$\Rightarrow -x_2(h_8 - h_7) = (1+x_1)(h_8 - h_6)$$

$$\Rightarrow (1+x_1+x_2) h_g = x_2 h_g + (1+x_1) h_g$$

Question 11:

$$* w_{i,T} = (1+x_1+x_2) w_{i,T} = 1 \times w_{i,T_{34}} + x_1 w_{i,T_{35}} + x_2 w_{i,T_{37}}$$

or d'après les bilans enthalpiques:

$$h_g - h_3 = w_{i,T_{34}} + q_c^{\text{adiabatique}}$$

$$h_5 - h_3 = w_{i,T_{35}} + q_c^{\text{adiabatique}}$$

$$h_7 - h_3 = w_{i,T_{37}} + q_c^{\text{adiabatique}}$$

$$\Rightarrow w_{i,T} = \frac{(h_4 - h_3) + x_1 (h_5 - h_3) + x_2 (h_7 - h_3)}{1+x_1+x_2}$$

* bilan enthalpique pour le fluide traversant le générateur de vapeur: $h_3 - h_8 = q_{83} + w_{i,T}^{\text{pas de partie mobile}}$

$$\Rightarrow q_{83} = h_3 - h_8$$

$$\eta_{th} = \frac{-w_{i,T}}{q_{83}} = \frac{(h_3 - h_4) + x_1 (h_5 - h_3) + x_2 (h_7 - h_3)}{(1+x_1+x_2) (h_3 - h_8)}$$

Question 12:

$$\eta_{th} = \frac{(h_3 - h_4) + x_1 (h_3 - h_5) + x_2 (h_3 - h_7)}{(1+x_1+x_2) h_3 - x_2 h_g - x_1 h_5 - h_2}$$

$$\eta_{th} = \frac{(h_3 - h_4) + x_1 (h_3 - h_5) + x_2 (h_3 - h_7)}{(h_3 - h_2) + x_1 (h_3 - h_5) + x_2 (h_3 - h_7)}$$

$$> \frac{(h_3 - h_4) + x_1 (h_3 - h_5)}{(h_3 - h_2) + x_1 (h_3 - h_5)} = \eta_{th1}$$

car $\eta_{th1} < 1$ et $(h_3 - h_7) > 0$ car $h_7 - h_3 = w_{i,T_{37}} < 0$

Question 13:

On peut envisager de généraliser cette méthode avec n sorties.

$$\eta_{th} = \frac{(h_3 - h_4) + \sum_{i=1}^n x_i (h_3 - h_{2i+3})}{(h_3 - h_2) + \sum_{i=1}^n x_i (h_3 - h_{2i+3})}$$

Cinquième partie: applications numériques

Question 14:

identité thermodynamique: $dh = T ds + v dP$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P$$

Or sous la courbe de saturation, on a équilibre liquide-vapeur, la variance vaut 1.

Les isobares sont donc des isothermes.

$$A P = c^{\text{te}}, \quad \frac{dh}{ds} = T = c^{\text{te}}$$

$\Rightarrow$ les paliers sont des segments de droite de pente T .

Question 15:

$$X(n) = \frac{h(n) - h'}{h'' - h'} = \frac{\Delta(n) - \Delta'}{\Delta'' - \Delta'}$$

Pour la démonstration, on utilise l'extensivité des fonctions d'état enthalpie et entropie.

$$\text{car: } H(n) = m h(n) = H' + H'' = m' h' + m'' h''$$

$$\text{or } X = \frac{m''}{m} \Rightarrow h(n) = (1-X) h' + X h''$$

$$\text{et } m' + m'' = m \Rightarrow X = \frac{h(n) - h'}{h'' - h'}$$

Question 16:

+ point 1: liquide saturant à 44°C

$$\Rightarrow h_1 = h'_1 = 184,17 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

+ point 3: vapeur saturante sèche à 269°C

$$\Rightarrow h_3 = h''_3 = 2790,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

+ point 2: 1 $\rightarrow$ 2 (pompe) $\Rightarrow$ isenthalpe

$$\Rightarrow h_2 = h_1 = 184,17 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

sur point 2, on a du liquide $\Rightarrow X_2$ n'est pas défini.
($P_2 > P_{sat}(44^\circ\text{C})$)

* point 4: $3 \rightarrow 4$ isentropique $\Rightarrow \Delta_4 = \Delta_3 = \Delta''(269^\circ\text{C})$

$$\Rightarrow X_4 = \frac{\Delta''(269^\circ\text{C}) - \Delta'(44^\circ\text{C})}{\Delta''(44^\circ\text{C}) - \Delta'(44^\circ\text{C})} = \frac{5,9375 - 0,6252}{2,1842 - 0,6252}$$

$$= 0,70878$$

$$h_4 = (1 - X_4) h'(44^\circ\text{C}) + X_4 h''(44^\circ\text{C})$$

$$= (1 - 0,70878) \times 184,12 + 0,70878 \times 2581,5$$

$$= 1869,085 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

* point 5: $3 \rightarrow 5$ isentropique $\Rightarrow \Delta_5 = \Delta_3 = \Delta''(269^\circ\text{C})$

$$\Rightarrow X_5 = \frac{\Delta''(269^\circ\text{C}) - \Delta'(140^\circ\text{C})}{\Delta''(140^\circ\text{C}) - \Delta'(140^\circ\text{C})} = \frac{5,9375 - 1,3390}{6,3284 - 1,3390}$$

$$= 0,80305$$

$$h_5 = (1 - X_5) h'(140^\circ\text{C}) + X_5 h''(140^\circ\text{C})$$

$$= (1 - 0,80305) \times 589,10 + 0,80305 \times 2733,1$$

$$= 2323,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

* point 7: $3 \rightarrow 7$ isentropique $\Rightarrow \Delta_7 = \Delta_3 = \Delta''(269^\circ\text{C})$

$$\Rightarrow X_7 = \frac{\Delta''(269^\circ\text{C}) - \Delta'(209^\circ\text{C})}{\Delta''(209^\circ\text{C}) - \Delta'(209^\circ\text{C})} = \frac{5,9375 - 2,4153}{6,3612 - 2,4153}$$

$$= 0,83262$$

$$h_7 = (1 - X_7) h'(209^\circ\text{C}) + X_7 h''(209^\circ\text{C})$$

$$= (1 - 0,83262) \times 893,12 + 0,83262 \times 2795,7$$

$$= 2531,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

* point 6: on a du liquide ($P_6 = 54,2 \text{ bar} > P_{sat}(110^\circ\text{C})$)
3,614 bar

$$\Rightarrow h_6 = h'(110^\circ\text{C}) = 589,10 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

hypothèse dans la question

* point 8: $P_8 = 54,2 \text{ bar} > P_{sat}(205^\circ\text{C}) = 18,639 \text{ bar}$
 $\Rightarrow$ on a du liquide

$$\Rightarrow h_8 = h'(205^\circ\text{C}) = 893,12 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Question 17:

$$\eta_{R0} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2} = \frac{2790,6 - 1869,0}{2790,6 - 184,12} = 0,35359$$

$$\eta_{R0} = 35,359 \%$$

$$(1 + \pi_1) h_6 = \pi_1 h_5 + h_2 \Rightarrow \pi_1 = \frac{h_6 - h_2}{h_5 - h_6}$$

$$\pi_1 = \frac{589,10 - 184,12}{2323,7 - 589,10} = 0,23344 \text{ kg} = \pi_1 = y_1$$

$$(1 + \pi_1 + \pi_2) h_8 = \pi_2 h_7 + (1 + \pi_1) h_6$$

$$\Rightarrow \pi_2 = (1 + \pi_1) \frac{h_8 - h_6}{h_7 - h_8} = 1,23344 \times \frac{893,12 - 589,10}{2591,4 - 893,12}$$

$$\Rightarrow \pi_2 = 0,22085 \text{ kg}$$

$$\eta_{R1} = \frac{\pi_1 (h_3 - h_5) + (h_3 - h_4)}{(1 + \pi_1) (h_3 - h_6)}$$

$$\eta_{R1} = \frac{0,23344 (2790,6 - 2323,7) + 2790,6 - 1869,0}{1,23344 (2790,6 - 589,10)}$$

$$\Rightarrow \eta_{R1} = 37,953 \%$$

$$\eta_{R2} = \frac{(h_3 - h_4) + \pi_1 (h_3 - h_5) + \pi_2 (h_3 - h_7)}{(1 + \pi_1 + \pi_2) (h_3 - h_8)}$$

$$\frac{2790,6 - 1869,0 + 0,23344 (2790,6 - 2323,7) + 0,22085 (2790,6 - 2531,4)}{(1 + 0,23344 + 0,22085) (2790,6 - 893,12)}$$

$$\Rightarrow \eta_{R2} = 38,943 \%$$

Rq: on a bien $\eta_{R2} > \eta_{R1} > \eta_{R0}$

FEUILLET MOBILE n° 2
A RENDRE AVEC LA COPIE DE THERMODYNAMIQUE

Tableau n°6 à compléter :

Données relatives aux différents états des cycles

	1	2	3	4	5	6	7	8
P (bar)	0,091	54,2	54,2	0,091	3,614	54,2	18,699	54,2
T (°C)	44°C	44°C	269°C	44°C	140°C	140°C	209°C	209°C
Titre X massique en vapeur	0	liquide (non défini)	1	0,7028	0,80305	liquide (non défini)	0,83262	liquide (non défini)
h (kJ.kg ⁻¹)	184,17	184,17	2790,6	1869,0	2323,7	589,10	2591,4	893,17