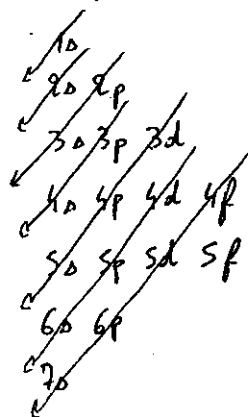


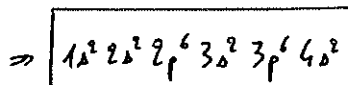
Un matériau de construction : le ciment

A) PROPRIETES ATOMIQUES :

A-1) règle de Klechkowski :

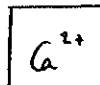


$$Z = 20$$



Si on enlève les 2 e⁻ de la couche 4s, on obtient la structure d'un gaz rare.

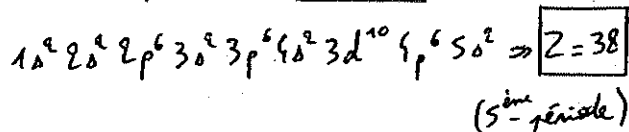
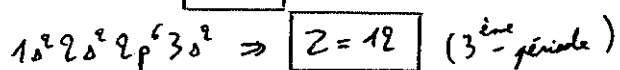
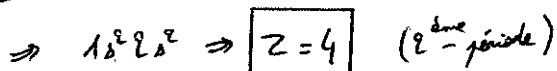
$\Rightarrow$ forme ionique rencontrée habituellement



La configuration électronique se termine en 4s²

$\Rightarrow$ 2^{ème} colonne : famille des alcalino-terreux

A-2) même colonne $\Rightarrow$ se termine en s²



On utilise pour ceci les règles de Klechkowski (on remplit à (n+l) croissant, et à (n) croissant) de Hund et le principe d'exclusion de Pauli (2 e⁻ ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques).

empilement A, B, C, A, B, C, A, B, C, ...

1 atome central entouré de 6 atomes dans le plan A
3 atomes ——— B
3 atomes ——— C

$$\Rightarrow \text{coordination} = 12$$

$$a = 559 \text{ pm}$$

or le contact entre 2 atomes se fait sur la diagonale d'une face

$$\Rightarrow a\sqrt{2} = 4r$$

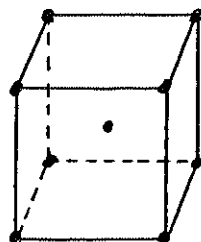
$$\Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 198 \text{ pm}$$

masse volumique $\mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$

$$\mu = \frac{4 \times \text{masse d'un atome}}{a^3} = \frac{4 \frac{M_A}{N_A}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{4 M_A}{N_A a^3} = 1,53 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

B-2)



cube d'arête a

1 atome à chaque sommet: $8 \times \frac{1}{8}$

+ 1 atome au centre du cube

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

le contact entre 2 atomes se fait sur la diagonale du cube

$$\Rightarrow a\sqrt{3} = 4r$$

$$\Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = 456 \text{ pm}$$

a est légèrement différent de 448 pm $\Rightarrow r_B \neq r_A$

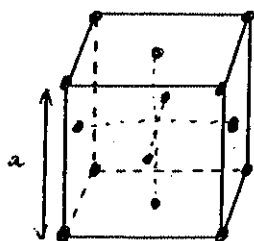
$$r_B = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 194 \text{ pm}$$

$$\mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{2 \times \text{masse d'un atome}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{2 M_A}{N_A a^3} = 1,48 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

B) CRISTALLOGRAPHIE :

B-1)



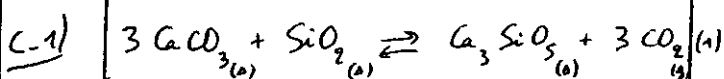
cube d'arête a

1 atome à chaque sommet: $8 \times \frac{1}{8}$

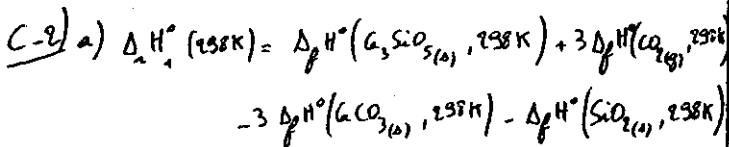
+ 1 atome au centre de chaque face: $6 \times \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille}$$

C) LE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE CIMENTIERE :



Il apparaît du dioxyde de carbone CO_2 .



$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -2876 + 3 \times (-393,1) - 3 \times (-1206) - (-910,0)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 472,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction est endothermique dans le sens direct

Or d'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température à pression constante d'un mélange à l'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, donc ici le sens direct.

$\Rightarrow$ augmenter T favorise la synthèse de $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$
 $\Rightarrow$ diminuer T favorise le sens 2

D'autre part, d'après la règle de Gibbs, la variance vaut :

$$v = n + 2 - p - r - q \quad \text{avec } n: \text{nt de constituants} \times$$

$$= 4 + 2 - 4 - 1 - 0 \quad r: \text{P, T}$$

$$= 1 \quad r: \text{nt de phases}$$

$$\quad \quad \quad r: \text{nt d'équilibres} \times \text{indpts}$$

$$\quad \quad \quad q: \text{nt de contraintes sur paramètres intensifs}$$

Si on fixe P , alors T (température d'équilibre) est fixée.

Si on fixe P et qu'on fait varier T , on aura rupture d'équilibre.

c) $n_{\text{CO}_2} = n_a + n_c + 3n_b = 100,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m_{\text{CO}_2 \text{ à transformer}} = \frac{m_{\text{CO}_2 \text{ à transformer}}}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{10^3}{100,1 \cdot 10^{-3}} = 999,10^3 \text{ mol}$$

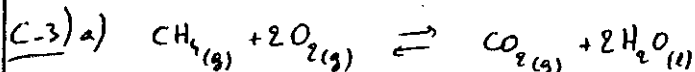
$$\text{avec } Q = \frac{m_{\text{CO}_2 \text{ à transformer}}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{9990}{3} = 3,33 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$Q = Q \times \Delta_r H^\circ = 157 \text{ GJ}$$

$$n_{\text{CO}_2 \text{ formé}} = 3Q = 9990 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_c + 2 \times n_b = 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2 \text{ formé}} = 440 \text{ kg}$$



$$n_{\text{CH}_4 \text{ consommé}} = Q \quad \text{ou } V_{\text{CH}_4} = -1$$

$$Q = Q \times |\Delta_r H^\circ| \Rightarrow Q = \frac{Q}{|\Delta_r H^\circ|} = 2,28 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

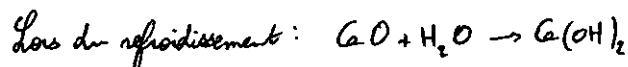
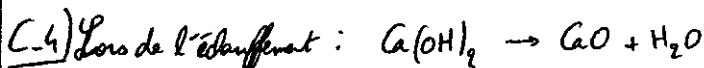
$$n_{\text{CH}_4} = n_c + 4n_b = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_4} = Q \times n_{\text{CH}_4} = 36,4 \text{ kg}$$

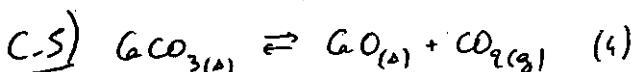
b) $n_{\text{CO}_2 \text{ formé}} = Q = 2,28 \cdot 10^3 \text{ mol}$

$$m_{\text{CO}_2 \text{ formé}} = n_{\text{CO}_2 \text{ formé}} \times n_{\text{CO}_2} = 100 \text{ kg} = m_{\text{CO}_2 \text{ formé}}$$

c) On forme ainsi 550 kg de CO_2 pour transformer une tonne de calcaire $\Rightarrow$ forte pollution (ggg à effet de serre)



$r_{\text{CaO}} > r_{\text{Ca(OH)}_2} \Rightarrow$ augmentation du volume en chauffant $\Rightarrow$ déformation $\Rightarrow$ fissures ?



$$a) K^\circ = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}^{1(\text{solide})}}{a_{\text{CaCO}_3}^{1(\text{solide})}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \quad \text{avec } P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow K^\circ(727^\circ\text{C}) = 0,076$$

loi d'action des masses : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(727^\circ\text{C}) = -8,31 \times 1000 \times \ln 0,076$$

$$= 21,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{or } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ(727^\circ\text{C}) = \frac{\Delta_r H^\circ(727^\circ\text{C}) - \Delta_r G^\circ(727^\circ\text{C})}{1000}$$

$$\Delta_r S^\circ(727^\circ\text{C}) = 155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ > 0 \quad \text{OK car } \sum \nu_{i(g)} = +1 > 0$$

On a + de gaz à droite, donc + de désordre $\Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0$

b) relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

on intègre : $\ln K^\circ(300^\circ\text{C}) = \ln K^\circ(727^\circ\text{C}) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{1000}^{1173} \frac{dT}{T^2}$

$$\Rightarrow \ln K^\circ(300^\circ\text{C}) = \ln 0,076 + \frac{176,2 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1173} \right)$$

$$\Rightarrow K^\circ(300^\circ\text{C}) = \frac{P_g(300^\circ\text{C})}{P^\circ} \Rightarrow P_g(300^\circ\text{C}) = 1,7 \text{ bar}$$

c) $\Delta A = -\Delta_r G = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q$

$$\Delta A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

Si n est très faible, $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \Rightarrow \Delta A > 0$

$\Rightarrow$ la réaction entre CaO et CO_2 ne commence pas tant que $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$

En effet, si $\Delta A > 0$, réaction dans le sens direct indirect

d) n_1 est tel que $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$

or GP $\Rightarrow PV = nRT$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{P_g V}{RT} = \frac{1,7 \cdot 10^5 \times 50 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 1173}$$

$$n_1 = 0,87 \text{ mol}$$

Bien $n_1 < n < n_2$, CaO réagira avec CO_2 et $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$

e) Si n suffisamment grand, $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$, $\Delta A < 0$ ($n > n_2$)

$\Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

or variance $\nu = 3 + 2 - 3 - 1 - 0 = 1$

or T finie $\Rightarrow P = P_g$ finie

or $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \Rightarrow$ on n'a pas équilibre

$\Rightarrow$ si $n > n_2$, $n_{\text{CaO}} = 0$ et $n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaO initial}}$

$$n_{\text{CaO initial}} = \frac{n_{\text{CaO initial}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{80}{40,1 + 16,0} = 1,4 \text{ mol}$$

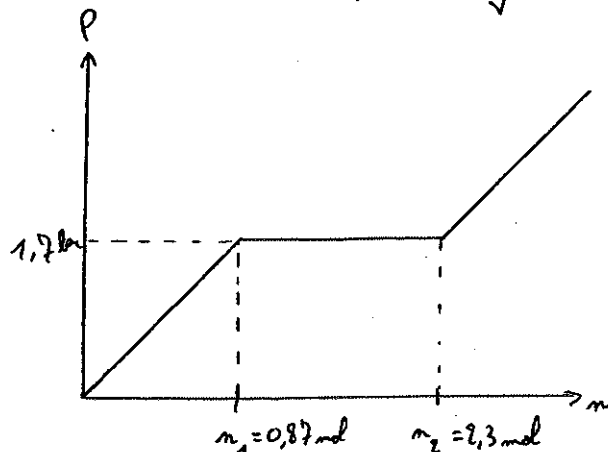
$\Rightarrow$ il a fallu introduire $(n_2 - n_1) = 1,4 \text{ mol}$ de CO_2 pour réagir totalement avec CaO.

$$\Rightarrow n_2 = n_1 + 1,4 \Rightarrow n_2 = 2,3 \text{ mol}$$

f) Bien $n < n_1$, pas de réaction : $P = n \frac{RT}{V} = K n$

Bien $n_1 < n < n_2$, équilibre : $P = 1,7 \text{ bar}$

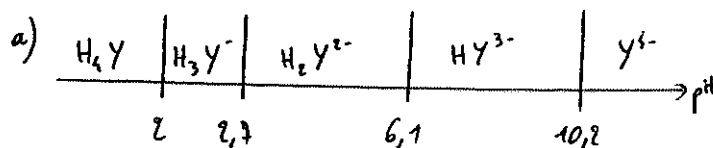
Bien $n > n_2$, $P = (n - 1,4) \frac{RT}{V} = K n + K'$



D) ANALYSE D'UNE SOLUTION REPRESENTATIVE

D'UN CIMENT :

D-1) DOSAGE DES IONS CALCIUM :



Il faut que $pH > 10,2$ pour que Y^{4-} prédomine
(or Ca^{2+} réagit avec Y^{4-})

b) CaY^{2-} est plus stable que $CaIn^-$.

En effet, Ca^{2+} doit réagir préférentiellement avec Y^{4-} , plutôt qu'avec In^{3-} , car la réaction de dosage est :

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}$$

Tant qu'on n'a pas introduit suffisamment de Y^{4-} , Ca^{2+} restant est complexé par In^{3-} . On a alors le complexe $CaIn^-$ qui est présent (de couleur violette). CaY^{2-} étant plus stable que $CaIn^-$, $CaIn^-$ disparaît à l'équivalence. Reste en solution CaY^{2-} (incolore) et In^{3-} (bleu). La solution passe donc du violet au bleu à l'équivalence.

c) à l'équivalence : $n_{Y^{4-} \text{ introduit}} = n_{Ca^{2+} \text{ initial}}$

$$\Rightarrow C_{NaH_2Y} \frac{n_{Y^{4-}}}{q} = C_1 \frac{n_{(S)}}{(S)}$$

$$\Rightarrow C_1 = C_{NaH_2Y} \frac{n_{Y^{4-}}}{n_{(S)}} = 0,0500 \times \frac{10,2}{50,0}$$

$$\Rightarrow C_1 = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

D-2) DOSAGE DES IONS FER (III) PAR SPECTROPHOTO-

METRIE D'ABSORPTION :

D-2-1) Travail préparatoire :

a) la méthode spectroscopique repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum \epsilon_i(l) C_i$$

$\uparrow$ $\uparrow$
 coeff. d'extinction molaire logueur de la cuve
 concentration molaire

Ici, seul le complexe absorbe $\Rightarrow A = K [\text{complexe}]$
 $= K' C_{\text{maximale}} = K' C_{Fe(III)}$

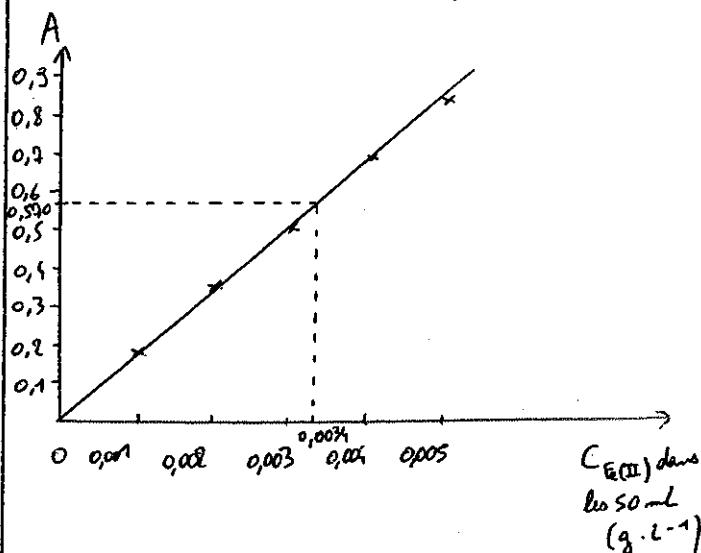
b) Il faut tracer, pour une solution donnée, le spectre d'absorption $A = A(l)$.

La courbe présentera un pic d'absorption pour une certaine longueur d'onde. Il faut choisir cette longueur d'onde pour travailler et construire la courbe d'étalonnage.

c)

numéro de file	0	1	2	3	4	5
$N(E)$ (ml)	0	1	2	3	4	5
concentration en $Fe(II)$ dans les 50 ml (g L^{-1})	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
absorbance A	0	0,180	0,348	0,51	0,686	0,844

$$\text{concentration en } Fe(II) \text{ dans les 50 ml} = \frac{C_{Fe(II)} \text{ dans } (E)}{50} \times \frac{N(E)}{50}$$



D-2-2) Dosage des ions fer (III), Fe^{3+} de la solution (S)

a) On chauffe dans le but d'accélérer la cinétique de la réaction de réduction du fer (III) en fer (II).

b) $A = 0,570 \Rightarrow C_{Fe(III)} = 0,0034 \text{ g} \cdot L^{-1}$

(détermination graphique)

$$c) \quad n_{\text{E(II) dans X}} = \frac{C_{\text{E(II) dans X}}^{\text{molaire}}}{C_{\text{E(II) dans X}}^{\text{massique}}} \times V_X = \frac{C_{\text{E(II) dans X}}^{\text{massique}}}{\rho_{\text{E}}} V_X$$

$$= 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

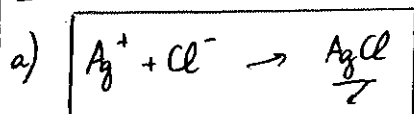
$$= n_{\text{E(II) dans 2 mL de (S)}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{E(II) dans (S)}} = \frac{n_{\text{E(II) dans 2 mL de (S)}}}{2 \text{ mL}}$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad (1 \text{ E}^{3+} \rightarrow 1 \text{ E}^{2+})$$

D-3) DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DES IONS CHLORURE



$$K^\circ = \frac{a_{\text{AgCl}}^{\text{(solide)}}}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})}$$

$$\text{or } pK_s = 9,7 \Rightarrow K_s = 10^{-9,7} \Rightarrow \boxed{K^\circ = 10^{9,7}}$$

$$b) \quad V_{\text{solution}} = 200 \text{ mL}$$

Avec une goutte, on introduit $n_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+} V_{\text{goutte}}$

$$n_{\text{Ag}^+} = 0,0400 \times 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Ag}^+} = \frac{2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{or } C_{\text{Cl}^-} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (hypothèse)}$$

$$\Rightarrow Q = (C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-})^{-1} = 10^3$$

$$\Delta T = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{10^{9,7}}{10^3} > 0$$

$\Rightarrow$ la réaction se fait dans le sens 1

$\Rightarrow \text{AgCl}$ précipite dès la 1^{ère} goutte.

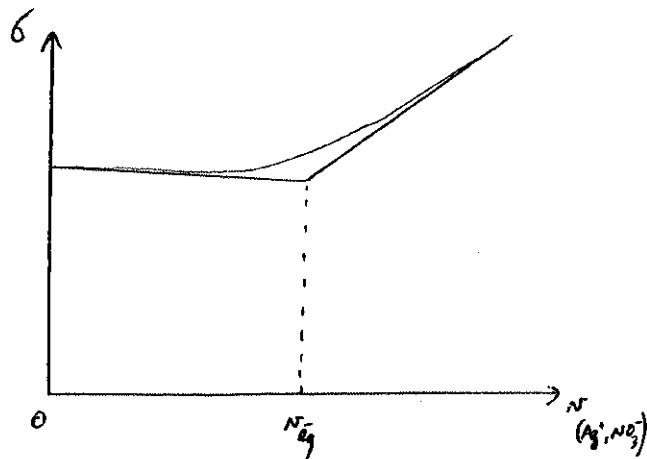
c) En conductimétrie, on mesure une conductance (en Siemens S), ou si on connaît le coefficient de cellule, on mesure la conductivité (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) (après étalonnage).

σ

$$d) \quad \sigma = \sum_i \lambda_i^\circ |z_i| C_i$$

↑ charge

$$\sigma = \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ [\text{NO}_3^-]$$



$$* \quad 0 < V < V_{\text{eq}} : [\text{Ag}^+] \approx 0$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Cl}^-] \searrow \\ [\text{NO}_3^-] \nearrow \end{array} \right\} \text{or } \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ \text{ légèrement supérieur à } \lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ$$

$\Rightarrow$ on a une pente légèrement négative.

$$* \quad V > V_{\text{eq}} : [\text{Cl}^-] \approx 0$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Ag}^+] \nearrow \\ [\text{NO}_3^-] \nearrow \end{array} \right\} \sigma \nearrow$$

On a rajouté un grand volume d'un peu pour pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$.

Si non, il faudrait considérer la conductivité corrigée.

Le volume équivalent est déduit de l'intersection des asymptotes.

$$e) \text{ A l'équivalence, } n_{\text{Cl}^- \text{ initial}} = n_{\text{Ag}^+ \text{ introduit}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Cl}^-(S)} V_{(S)} = C_{\text{Ag}^+} n_{\text{eq}}$$

$$C_{\text{Cl}^-(S)} = \frac{0,0400 \times 19,5}{10,0} = \boxed{0,0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_{\text{Cl}^-(S)}}$$

f) Dosage potentiométrique: on mesure la tension e entre une électrode d'argent et une électrode au cadmate saturé (référence)



$$e = E^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] - E_{\text{ECS}}$$

D-4) CONCENTRATION DES IONS ALUMINIUM III (Al^{3+})

$$C_{Al^{3+}(s)} = 2C_1 + 3C_2 + 3C_3$$

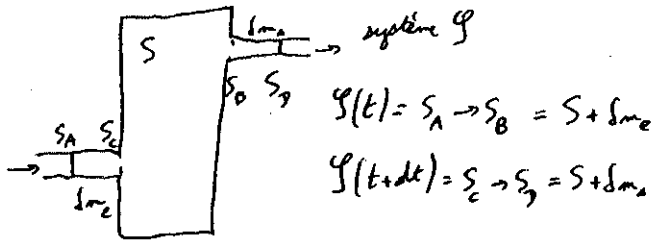
$\uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow$
 $C_{GaCl_2} \quad C_{GaCl_3} \quad C_{AlCl_3}$

$$\Rightarrow C_3 = \frac{C_{Al^{3+}(s)} - 2C_1 - 3C_2}{3}$$
$$= \frac{0,0500 - 2 \times 1,02 \cdot 10^{-2} - 3 \times 1,5 \cdot 10^{-3}}{3}$$

$$\Rightarrow C_3 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

III) Modélisation du générateur de vapeur (GV):

10)



régime permanent $\dot{m}_S(t) = \dot{m}_S(t+dt)$

$$\delta m_e = \delta m_s = \dot{m}_m dt$$

G: système fermé (pas d'échange de matière)

$$\Rightarrow 1^{\text{er}} \text{ principe: } \frac{dU}{dt} + \underbrace{\frac{dE_k}{dt}}_{\text{négligé}} + \underbrace{\frac{dE_p}{dt}}_{\text{négligé}} = \dot{P}_G + \dot{P}_i + \dot{P}_{\text{pression}}$$

$$\Rightarrow \dot{m} (\mu_s + \mu_o) - (\mu_s + \mu_e) = \dot{P}_G + \dot{P}_i + \dot{P}_{\text{pression}}$$

$$\Rightarrow \dot{m} (\mu_o - \mu_e) = \dot{P}_G + \dot{P}_i + \dot{P}_{\text{pression}}$$

$$\text{écoulement de A vers B} \Rightarrow \delta W_A = +P_A dV_A = P_A v_A \delta m_e = P_A v_A \dot{m}_m dt$$

$$\delta W_B = -P_B v_B \dot{m}_m dt$$

$$\dot{P}_{\text{pression}} = \frac{dW_A + dW_B}{dt}$$

$$\Rightarrow \dot{m} (\mu_B - \mu_A) = \dot{P}_G + \dot{P}_i + \dot{m} (P_A v_A - P_B v_B)$$

$$\Rightarrow \dot{m} \left[\left(\frac{\mu_B}{v_B} + P_B v_B \right) - \left(\frac{\mu_A}{v_A} + P_A v_A \right) \right] = \dot{P}_G + \dot{P}_i = \dot{m} (g + w_i)$$

$$\Rightarrow \Delta h = w_i + g$$

11) * fluide traversant le circuit primaire: $\Delta h_1 = \cancel{w_i} + g_1$
pas de partie mobile

* fluide traversant le circuit secondaire: $\Delta h_2 = \cancel{w_i} + g_2$

$$\Delta h_1 = c(T_{1S} - T_{1E})$$

$$\Delta h_2 = c(T_{2S} - T_{2E})$$

(dh = c dT pour une phase condensée)

$$12) \dot{P}_{G1} = \dot{P}_1 q_1 = \dot{P}_1 \Delta h_1 = \dot{P}_1 c (T_{1S} - T_{1E}) = \dot{P}_{G1}$$

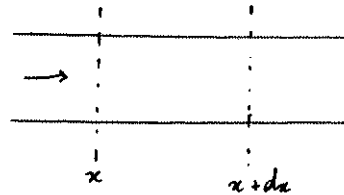
$$\text{De même, } \dot{P}_{G2} = \dot{P}_2 c (T_{2S} - T_{2E})$$

$$13) \text{ Le GV étant globalement calorifugé, } \dot{P}_{G1} + \dot{P}_{G2} = 0$$

(La puissance cédée par le primaire est entièrement reçue par le secondaire).

$$14) \dot{P}_1 (T_{1S} - T_{1E}) + \dot{P}_2 (T_{2S} - T_{2E}) = 0$$

15) système: fluide du secondaire compris entre x et $x+dx$



libre adiabatique:

$$\dot{P}_2 (h_2(x+dx) - h_2(x)) = \cancel{d\dot{P}_i} + d\dot{P}_G = \frac{\delta Q}{dt}$$

$c(T_2(x+dx) - T_2(x))$ pas de partie mobile

$$= h(T_1(x) - T_2(x)) l dx$$

$$\Rightarrow \dot{P}_2 c \frac{dT_2}{dx} = h l (T_1(x) - T_2(x))$$

Com le fluide du primaire, il reçoit $-\frac{\delta Q}{dt}$ (le fluide circule de droite à gauche)

$$\Rightarrow +\dot{P}_1 c \frac{dT_1}{dx} = +h l (T_1(x) - T_2(x))$$

$$16) \left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_1}{dx} = + \frac{h l}{\dot{P}_1 c} \Delta T(x) \\ \frac{dT_2}{dx} = + \frac{h l}{\dot{P}_2 c} \Delta T(x) \end{array} \right. \Rightarrow \frac{d(T_1 - T_2)}{dx} = + \frac{h l}{c} \left(\frac{1}{\dot{P}_1} + \frac{1}{\dot{P}_2} \right) \Delta T(x)$$

$$\Rightarrow \frac{d(\Delta T(x))}{dx} + \frac{h l}{c \dot{P}} \Delta T(x) = 0$$

$$17) \frac{d(\Delta T(x))}{\Delta T(x)} = + \frac{h l}{c \dot{P}} dx$$

on intègre de $x=0$ à $x=L$

$$\Rightarrow \ln \frac{\Delta T(L)}{\Delta T(0)} = + \frac{RL}{cD} L$$

$$\ln \frac{\Delta T_L}{\Delta T_0} = + \frac{RS}{cD} \Rightarrow \ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} = - \frac{RS}{cD}$$

$$\alpha \frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} = \frac{D_2 - D_1}{D_1 D_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} = \frac{RS(D_1 - D_2)}{cD_1 D_2}}$$

$$\begin{aligned} 18) \dot{Q}_{L2} &= D_2 c (T_{2S} - T_{2E}) \quad (f12) \\ &= \frac{RS(D_1 - D_2)}{D_1 \ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L}} (T_{2S} - T_{2E}) \quad (f17) \end{aligned}$$

$$= \frac{RS}{\ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L}} \left(1 - \frac{D_2}{D_1} \right) (T_{2S} - T_{2E})$$

$$\text{or f14): } \frac{D_2}{D_1} = \frac{T_{1E} - T_{1S}}{T_{2S} - T_{2E}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{Q}_{L2} &= \frac{RS}{\ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L}} \left((T_{2S} - T_{2E}) - (T_{1E} - T_{1S}) \right) \\ &= \frac{RS}{\ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L}} \left(\underbrace{(T_{1S} - T_{2E})}_{\Delta T_0} - \underbrace{(T_{1E} - T_{2S})}_{\Delta T_L} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\dot{Q}_{L2} = RS \Delta T_{ml}} \quad \text{avec } \Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_0 - \Delta T_L}{\ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L}}$$

$$19) \text{ AN: } \dot{Q}_{L2} = 4,16 \text{ W} \quad (f2)$$

$$\Delta T_{ml} = 49 \text{ K}$$

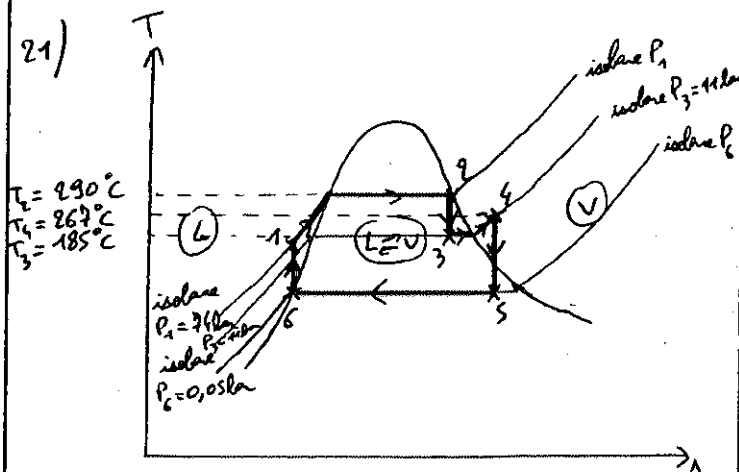
$$\Rightarrow \boxed{S = 28 \cdot 10^3 \text{ m}^2}$$

20) S est très grand $\Rightarrow$ on monte plusieurs GV en parallèle pour obtenir cette surface d'échange.

IV) Etude du cycle thermodynamique de l'eau du circuit

secondaire:

21)



* point 6: intersection de la courbe d'ébullition (liquide saturant) et isobare $P_6 = 0,05 \text{ bar}$

* 6 $\rightarrow$ 1: isentropique $\Rightarrow$ verticale

* point 1: intersection de la verticale passant par 6 et de l'isobare $P_1 = 74 \text{ bar}$

* 1 $\rightarrow$ 2: on suit l'isobare P_1 (réchauffement isobare)

* point 2: intersection de l'isobare P_1 et de la courbe de rosée (vapeur saturante sèche)

* 2 $\rightarrow$ 3: isentropique $\Rightarrow$ verticale

* point 3: intersection de la verticale passant par 2 et de l'isobare $P_3 = 11 \text{ bar}$

* 3 $\rightarrow$ 4: on suit l'isobare P_3

* point 4: sur l'isobare $P_3 = 11 \text{ bar}$ et $T_4 = 267^\circ\text{C}$

* 4 $\rightarrow$ 5: isentropique $\Rightarrow$ verticale

* point 5: intersection de la verticale passant par 4 et de l'isobare $P_5 = P_6 = 0,05 \text{ bar}$

* 5 $\rightarrow$ 6: isotherme - isobare

* allure des isobares pour le moyen séde:

$$\begin{aligned} \text{identité thermo: } dh &= T ds + v dp \\ &= c_p dT \quad (\text{GP} \Rightarrow 2^{\text{ème}} \text{ loi de Fourier}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_p \frac{dT}{T} = ds \Rightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\Rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta s - s_0}{c_p}} \Rightarrow \text{branches d'exponentielle}$$

* pour le liquide : $dh = c dT = T ds + v dp$
 $\Rightarrow T = T_0 e^{\frac{h-h_0}{c}} \Rightarrow$ branches d'exponentielle

22) bilan enthalpique pour le fluide traversant la pompe :

$\Delta h = \cancel{v \cancel{f}_i} + \cancel{q}$
négligeable
d'après l'énoncé
isentropique donc adiabatique

$\Rightarrow$ la transformation subie par l'eau dans la pompe est isenthalpique.

23)

points	P (bar)	T (°C)	Δ (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	h (kJ.kg ⁻¹)	x
2	74	230	5,8877	2786	1
3	11	185	5,8877	2476	0,84691
4	11	267	7,0123	2859	pas défini (vapeur sèche)
5	0,05	35	7,0123	2152	0,8293
6	0,05	35	0,5049	146,6	0

* point 2 : vapeur saturante sèche (x=1), P₂=74 bar
 $\Rightarrow T_2=230^\circ\text{C}$, $\Delta_2=\Delta''(230^\circ\text{C})$, $h_2=h''(230^\circ\text{C})$

* point 3 : P₃=11 bar, T₃=185°C, $\Delta_3=\Delta_2$

régle des moments : $x_3 = \frac{\Delta_3 - \Delta'(185^\circ\text{C})}{\Delta''(185^\circ\text{C}) - \Delta'(185^\circ\text{C})}$

$x_3 = \frac{5,8877 - 2,1876}{6,5565 - 2,1876} = 0,84691$

De même, $x_3 = \frac{h_3 - h'(185^\circ\text{C})}{h''(185^\circ\text{C}) - h'(185^\circ\text{C})}$

$\Rightarrow h_3 = h'(185^\circ\text{C}) + x_3 (h''(185^\circ\text{C}) - h'(185^\circ\text{C}))$
 $= 785,2 + 0,84691 (2782 - 785,2)$
 $= 2476 \text{ kJ.kg}^{-1}$

* point 5 : P₅=P₆=0,05 bar

vapeur saturante $\Rightarrow T_5 = 35^\circ\text{C}$

$\Delta_5 = \Delta_4$

$x_5 = \frac{\Delta_5 - \Delta'(35^\circ\text{C})}{\Delta''(35^\circ\text{C}) - \Delta'(35^\circ\text{C})} = \frac{7,0123 - 0,5049}{8,3549 - 0,5049} = 0,8293$

$h_5 = h'(35^\circ\text{C}) + x_5 (h''(35^\circ\text{C}) - h'(35^\circ\text{C}))$
 $= 146,6 + 0,8293 (2565 - 146,6)$
 $= 2152 \text{ kJ.kg}^{-1}$

* point 6 : liquide saturant (x=0), P₆=0,05 bar

$\Rightarrow T_6 = 35^\circ\text{C}$, $\Delta_6 = \Delta'(35^\circ\text{C})$, $h_6 = h'(35^\circ\text{C})$

24) $x_3 = 0,84691 < 0,85$ (=1-0,15)

$x_5 = 0,8293 < 0,85$

$\Rightarrow$ cette limite n'est pas respectée en sortie des deux corps de turbine, mais ce n'est pas loin d'être le cas.

25) Si on n'avait pas de surchauffe, alors $\Delta_5 = \Delta_2$

$\Delta_5 = 5,8877 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

et $x_5 = \frac{5,8877 - 0,5049}{8,3549 - 0,5049} = 0,6860$

et le taux d'humidité serait $(1 - 0,6860) = 31,40\%$

$\Rightarrow$ Sans surchauffe, le taux d'humidité en sortie de turbines serait beaucoup + important, et largement supérieur à 15%, ce qui entraînerait la corrosion des parties métalliques. D'où l'intérêt de la surchauffe.

26) bilan enthalpique pour le fluide allant de :

6 à 1 : $\Delta h = h_1 - h_6 = \cancel{v \cancel{f}_i} + \cancel{q_e}$
négligeable
adiabatique (isentropique)

1 à 2 : $h_2 - h_1 = v \cancel{f}_i + q_{e,12}$
pas de partie mobile

2 à 3 : $h_3 - h_2 = \cancel{v \cancel{f}_i} + \cancel{q_e}$
isentropique donc adiabatique
pas de partie mobile

3 à 4 : $h_4 - h_3 = \cancel{v \cancel{f}_i} + \cancel{q_{e,34}}$

4 à 5 : $h_5 - h_4 = \cancel{v \cancel{f}_i} + \cancel{q_e}$
isentropique donc adiabatique

5a6 : $h_6 - h_5 = \cancel{w_{12}^{pas\ de\ partie\ utile}} + q_{56}$

$\Rightarrow w_{turbines} = w_{23} + w_{45}$

$$\begin{aligned} w_{turbines} &= h_3 - h_2 + h_5 - h_4 < 0 \text{ (turbine!)} \\ &= -1017 \text{ kJ.kg}^{-1} \end{aligned}$$

transferts thermiques massiques fournis par la source chaude :
 = " " " regas de 1 à 2 et de 3 à 4

$q_c = q_{12} + q_{34}$

$$\begin{aligned} q_c &= h_2 - h_1 + h_4 - h_3 > 0 ! \\ &= h_2 - h_6 + h_4 - h_3 \text{ car } h_1 = h_6 \\ &= 3022 \text{ kJ.kg}^{-1} \end{aligned}$$

transfert thermique reçu par la source froide
 = " " " côté de 5 à 6

$\Rightarrow q_f = -q_{56} = h_5 - h_6 = 2005 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Eq : $q_c = |w_{turbines}| + q_f$ OK

27) rendement $\eta = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{|w_{turbines}|}{q_c}$

$$\eta = \frac{1017}{3022} = 33,65 \%$$

28) $\dot{P}_i = \dot{D}_2 w_{turbines} = -1,749 \text{ GW}$

La puissance utile disponible est donc de 1,749 GW.

commentaire : c'est beaucoup ! et du même ordre de grandeur que dans la question 2).