

Devoir de Synthèse de Thermodynamique (Durée : 3h)

Toutes calculatrices non connectées au réseau sont autorisées.

Formulaire fourni avec le sujet. Les expressions du formulaire ne sont pas à redémontrer.

Les données complémentaires sont rassemblées à la suite du formulaire.

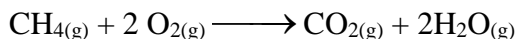
ÉTUDE D'UNE CENTRALE ELECTRIQUE A CYCLE COMBINE GAZ

Les centrales électriques à gaz présentent une grande souplesse d'utilisation contrairement aux centrales nucléaires et aux productions d'électricité d'origine éolienne ou solaire. Elles sont donc utilisées dans la régulation de la production d'électricité (pics de consommation). On s'intéresse dans ce sujet à la centrale électrique de Blénod en Lorraine, convertie en 2010 d'une alimentation au charbon vers une alimentation au gaz naturel. Cette installation repose à présent sur une installation de type Centrale à Cycle Combiné Gaz (CCG) dont le principe général est **présenté en annexe 1**.

La première partie de ce sujet s'intéressera au Circuit Turbine à Combustion (TAC) et la seconde partie au Circuit Turbine à Vapeur (TAV). Chacune de ces parties sont indépendantes.

A. ETUDE DU CIRCUIT TURBINE A COMBUSTION (TAC) - ~ 13 PTS**I. Étude de la combustion du gaz naturel (Chambre de Combustion)**

La combustion réalisée dans les chambres de combustion s'effectue le plus souvent à pression constante. On s'intéresse à la combustion du gaz naturel, assimilé à du méthane pur de formule CH_4 (g), qui conduit à la formation de CO_2 et H_2O sous forme vapeur selon la réaction suivante :



1. Donner l'expression littérale, puis calculer la valeur de l'enthalpie standard notée $\Delta_r H^\circ_{(298\text{K})}$ de la réaction de combustion du méthane à $0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
2. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.
3. Donner l'expression littérale, puis calculer la variation d'entropie standard notée $\Delta_r S^\circ_{(298\text{K})}$ de la réaction à $0,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
4. Montrer par la méthode de votre choix que cette réaction est thermodynamiquement possible à 298 K et sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.

On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion complète d'une tonne de pétrole à $T = 298\text{K}$ sous la pression P^0 . On donne $1 \text{ TEP} = 42.10^9 \text{ J}$.

5. Calculer la masse de méthane (au kg près) dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP. Commenter.

Pour les questions 6 à 11, on considèrera une quantité initiale de méthane $n_{\text{CH}_4,0} = 10 \text{ moles}$.

6. Quelle est la quantité minimale de O_2 (en mole) nécessaire pour consommer totalement le méthane selon la réaction 1 ? Si le O_2 était apporté par de l'air, quelle serait la quantité correspondante d'air exprimée en mole ? Quel serait alors le rapport massique entre l'air et le méthane ?

Afin de travailler dans des conditions optimales de sécurité, la combustion du méthane dans la centrale est réalisée telle que le rapport massique entre l'air et le méthane est de 45.

7. Après avoir redéfini l'avancement molaire de la réaction ξ , donnez sa valeur finale compte tenu des conditions expérimentales. Pour cela, vous établirez un tableau d'avancement rassemblant les quantités de matière (en mole) de toutes les espèces constituant le système.

8. Déterminer la composition du mélange gazeux après combustion complète, exprimée sous la forme de fraction molaire.

La réaction de combustion a en fait lieu à la température $T_1 = 673\text{K}$ dans des conditions isobares sous la pression P^0 . Cette réaction étant rapide, aucun échange de chaleur n'est observé avec l'extérieur.

9. Donner l'expression littérale, puis calculer l'enthalpie molaire de la réaction de combustion complète du méthane à 673K , notée $\Delta_r H^0_{(673\text{K})}$. Calculer ensuite la quantité de chaleur dégagée par la combustion des 10 moles de méthane.
10. En considérant que la totalité de la chaleur cédée par la réaction ne sert qu'à chauffer le mélange, déterminer la température finalement atteinte par le mélange gazeux. Dans cette question, la capacité calorifique de la chambre de combustion sera négligée.
La démarche sera clairement explicitée, en rappelant parfaitement les conditions et hypothèses considérées pour établir les expressions littérales.
11. La capacité calorifique de la chambre de combustion vaut en fait $C = 2160\text{ J.K}^{-1}$. Déterminer la température finale du système {mélange gazeux / chambre de combustion} initialement à l'équilibre à 673K .

II. Étude du cycle mis en jeu dans le Circuit Turbine à Combustion (TAC)

Dans cette partie, on se propose d'étudier plus précisément le Circuit Turbine à Combustion (TAC). Le méthane injecté dans de l'air compressé réagit dans la chambre de combustion sans variation du nombre de mole de gaz (cf. réaction 1 partie 1) et les gaz de combustion sont envoyés dans la turbine à gaz. Ce circuit sera modélisé par un cycle de Brayton dans lequel circule **une mole** de gaz parfait (en l'absence de toute réaction chimique). Le fonctionnement de la chambre de combustion sera assimilé à l'échauffement du gaz (sans réaction chimique) au contact d'une source de chaleur assimilée à un thermostat, qui fournit au gaz une chaleur de 24000 J (correspondant à la chaleur produite lors de la combustion d'une quantité de méthane).

Cette mole de gaz subit les 4 transformations suivantes:

- Une **compression adiabatique réversible** de l'état A ($P_A = 1,0\text{ bar}$, V_A , $T_A = 293\text{ K}$) vers l'état B ($P_B = 17,0\text{ bar}$, V_B , T_B)
 - Un **échauffement monobare** de l'état B vers l'état C (P_C , V_C , T_C). Comme expliqué précédemment, on suppose durant cette étape qu'une source de chaleur à la température T_C (extérieure au système) fournit de la chaleur au gaz (non réactif).
 - Une **détente adiabatique réversible** de l'état C vers l'état D (P_D , V_D , T_D)
 - Un **refroidissement monobare** de l'état D vers l'état A au contact de l'air extérieur considéré comme une source de chaleur de température T_A .
12. Sachant que, entre l'état B et l'état C (échauffement monobare), le système reçoit la chaleur $Q_{BC} = 24000\text{ J}$, déterminer les valeurs de P , V et T pour chacun des états A, B, C et D. Les volumes seront exprimés en litre (à $0,1\text{ L}$ près), les pressions en bar (à $0,1\text{ bar}$ près) et les températures en K (à 1 K près). On montrera notamment que $T_B = 655\text{ K}$ et que $T_C = 1480\text{ K}$.
 13. Représenter schématiquement les points A, B, C et D dans un diagramme de Clapeyron (P, V). Justifier l'allure des courbes reliant les points A à B et C à D.
 14. Exprimer littéralement les travaux échangés par le gaz, au cours des 4 transformations, en fonction des **températures seulement** (et des paramètres R et γ). Application numérique.
 15. Exprimer littéralement les chaleurs échangées par le gaz ainsi que ses variations d'entropie, au cours des 4 transformations, en fonction des **températures seulement** (et des paramètres R et γ). Application numérique.
 16. Les transformations B vers C et D vers A sont-elles réversibles ? Justifier par la méthode de votre choix.
 17. Déterminer si ce cycle est moteur ou récepteur. En déduire l'expression littérale du CoP puis sa valeur numérique.

Ce cycle de Brayton peut également servir de base à une machine thermique (en fonctionnement moteur) dont le système reçoit de la chaleur d'une source chaude de température T_{sc} et cède de la chaleur à une source froide de température $T_{sf} = 293\text{K}$.

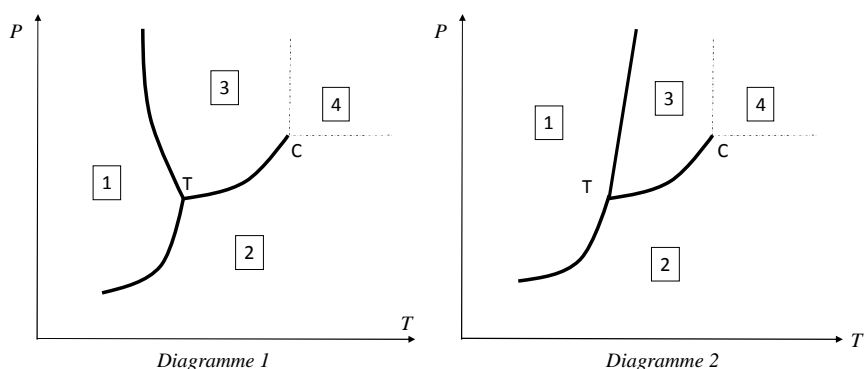
18. Exprimer le CoP maximal d'une telle machine en fonction de T_{sc} et T_{sf} (démonstration requise).
Estimer la température de la source chaude T_{sc} qui permettrait d'obtenir le CoP du cycle de Brayton.

B. ETUDE DU CIRCUIT TURBINE A VAPEUR (TAV) - ~ 7 PTS

Dans cette partie, on se propose d'étudier plus précisément le Circuit Turbine à Vapeur (TAV). De l'eau liquide est envoyée à contre-courant des gaz issus de la turbine à gaz dans le générateur de vapeur. Au contact de cette source chaude, de la vapeur d'eau est formée et injectée dans une turbine à gaz qui actionne l'alternateur n°2. L'eau est ensuite liquéfiée puis l'eau liquide est comprimée dans une pompe d'alimentation avant d'être réinjectée dans le générateur de vapeur.

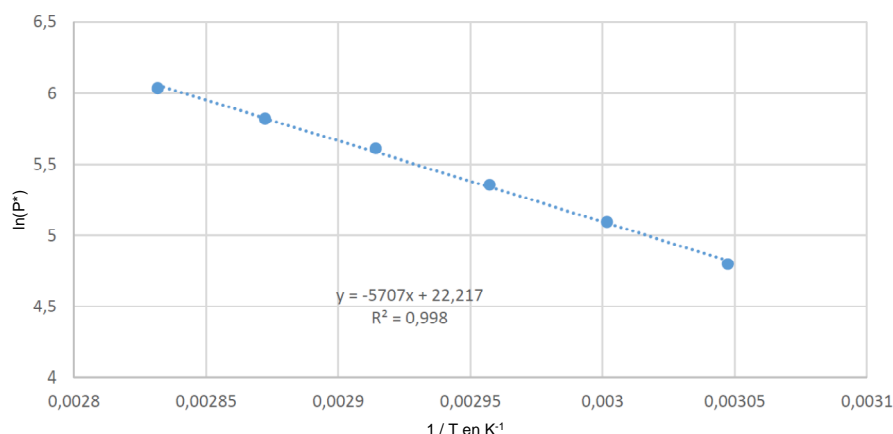
I. L'eau corps pur

La figure ci-dessous présente les diagrammes en coordonnées (P,T) de deux corps purs. L'un de ces deux corps pur est l'eau (H_2O).



19. Quel diagramme correspond au corps pur H_2O ? Justifier précisément votre réponse.
20. Associer à chaque domaine numéroté sur le diagramme choisi à la question précédente la phase correspondante.
21. Nommer les points T et C.

On s'intéresse à présent plus précisément à la courbe de vaporisation. Cette courbe a été tracée à partir de mesures expérimentales de pression de vapeur saturante P^* en fonction de la température T. Le dispositif utilisé est de type vacuomètre (lecture de la différence de pression entre l'intérieur d'un ballon contenant de l'eau sous formes liquide et vapeur et l'extérieur à P_{atm}), identique à celui manipulé lors d'un de vos TP de thermodynamique. Afin de déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau, un binôme d'étudiants INSA a réalisé le tracé ci-dessous.



22. En intégrant l'expression générale de la relation de Clapeyron, justifier soigneusement pourquoi, $\ln P^* = f(1/T)$ est une droite en précisant vos hypothèses.
23. Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{\text{vaporisation}} \bar{H}$ de l'eau issue de ces mesures.

24. L'enthalpie molaire de fusion de l'eau, $\Delta_{\text{fusion}} \bar{H}$ vaut $6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Justifier qualitativement pourquoi $\Delta_{\text{fusion}} \bar{H}$ est inférieure à $\Delta_{\text{vaporisation}} \bar{H}$.
25. En supposant les enthalpies de changement d'état indépendantes de la température, et en se plaçant au très proche voisinage du point triple, calculer la valeur de l'enthalpie molaire de sublimation de l'eau $\Delta_{\text{sublimation}} \bar{H}$. Commenter votre résultat (signe, ordre de grandeur).

Pour l'étude du circuit turbine à vapeur (TAV), le diagramme en coordonnées (P, ν) est privilégié. La notation ν désigne le volume massique de l'eau exprimé en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$. L'allure du diagramme (P, ν) du corps pur H_2O est représentée en annexe 2 (attention ! échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée).

Données relatives au diagramme de l'annexe 2 : coordonnées de quelques points

	ν en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$	P^* en bar	T en $^{\circ}\text{C}$
Point n°1	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-2}$	30
Point n°2	$1,3 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^1$	270
Point n°3	$3,5 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^1$	270
Point n°4	$3,1 \times 10^1$	$4,3 \times 10^{-2}$	30
Point Critique C	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^2$	374

D'après Techniques de l'ingénieur – Propriétés thermodynamiques de l'eau – Pierre PERROT

26. Identifier clairement sur ce tracé en annexe 2 les courbes de rosée et d'ébullition.
27. Indiquer sur cette annexe 2 les phases présentes dans les différents domaines du diagramme.

II. Etude du cycle thermodynamique mis en jeu

L'eau du circuit turbine à vapeur subit les transformations suivantes :

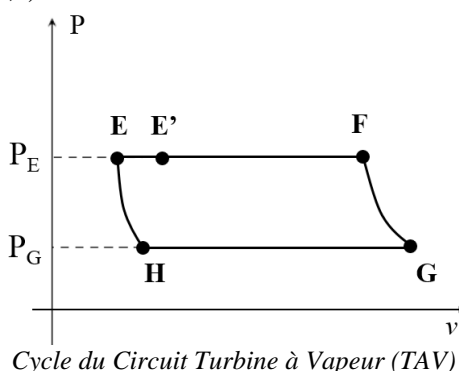
- De E à F : échauffement isobare du liquide à la pression $P_E = 55 \text{ bar}$ jusqu'à un état de liquide saturant (état noté E'), puis vaporisation totale jusqu'à un état de vapeur saturante (état F).
- De F à G : détente adiabatique réversible dans la turbine, de la pression P_E à la pression $P_G = 43 \text{ mbar}$.
- De G à H : liquéfaction totale dans le condenseur, jusqu'à un état de liquide saturant ;
- De H à E : compression adiabatique réversible, dans la pompe d'alimentation, de la pression P_G à la pression P_E , du liquide saturant sortant du condenseur.

Indications :

Etat de liquide saturant : le point associé se trouve sur la courbe d'ébullition dans le diagramme (P, ν)

Etat de vapeur saturante : le point associé se trouve sur la courbe de rosée dans le diagramme (P, ν)

Le cycle associé en coordonnées (P, ν) est le suivant :



Données :

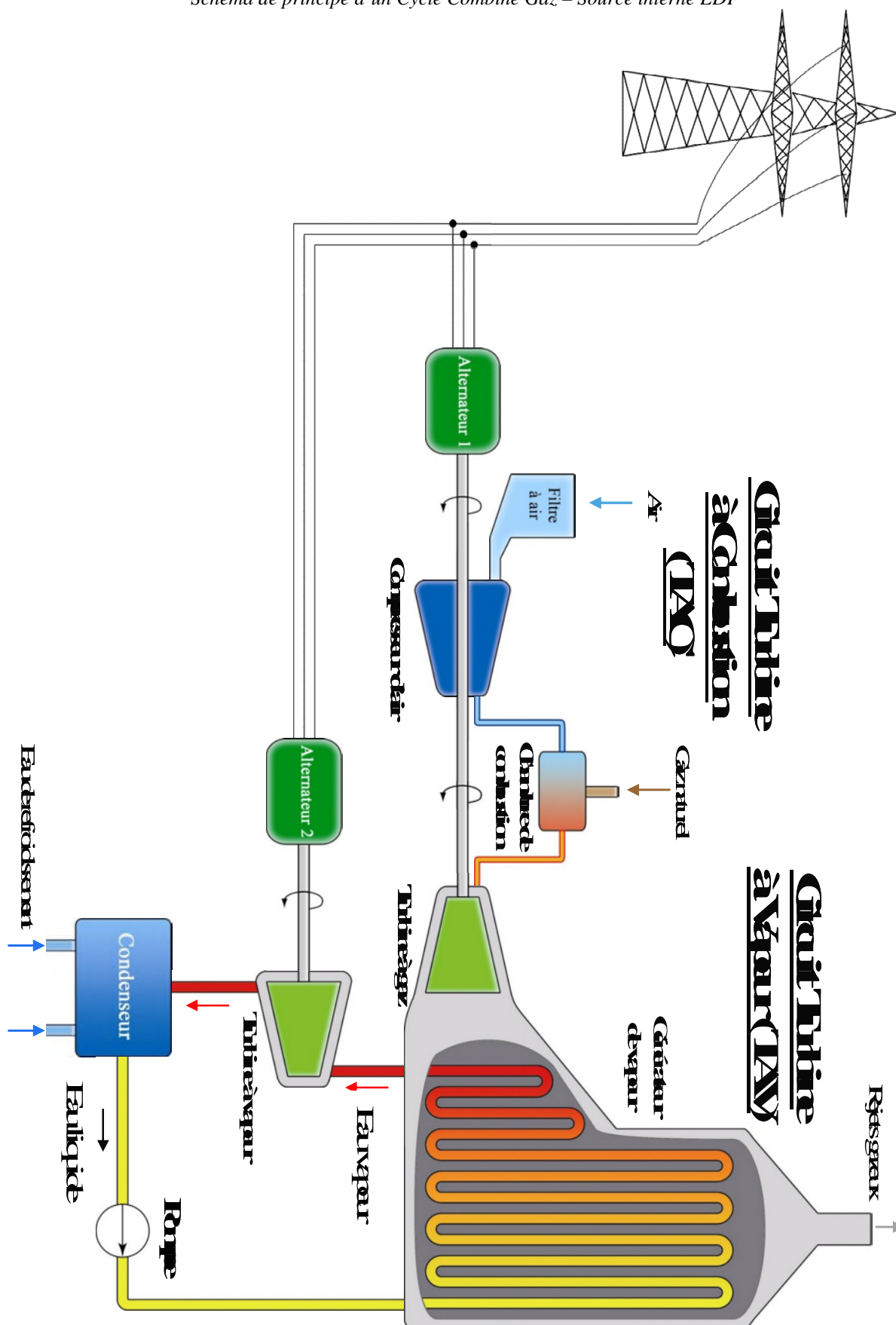
- Au point E : $P = P_E = 55 \text{ bar}$; $\nu = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$
- Au point G : $P = P_G = 43 \text{ mbar}$; $\nu = 2,1 \times 10^1 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

28. Justifier pourquoi les transformations $E' \rightarrow F$ et $G \rightarrow H$ sont représentées par des horizontales en coordonnées (P, ν) . Préciser la température aux points E', F, G et H.
29. Superposer précisément ce cycle au diagramme (P, ν) tracé sur l'annexe.
30. Placer les points E, F, G et H sur le schéma général du circuit TAV reproduit en annexe 1.

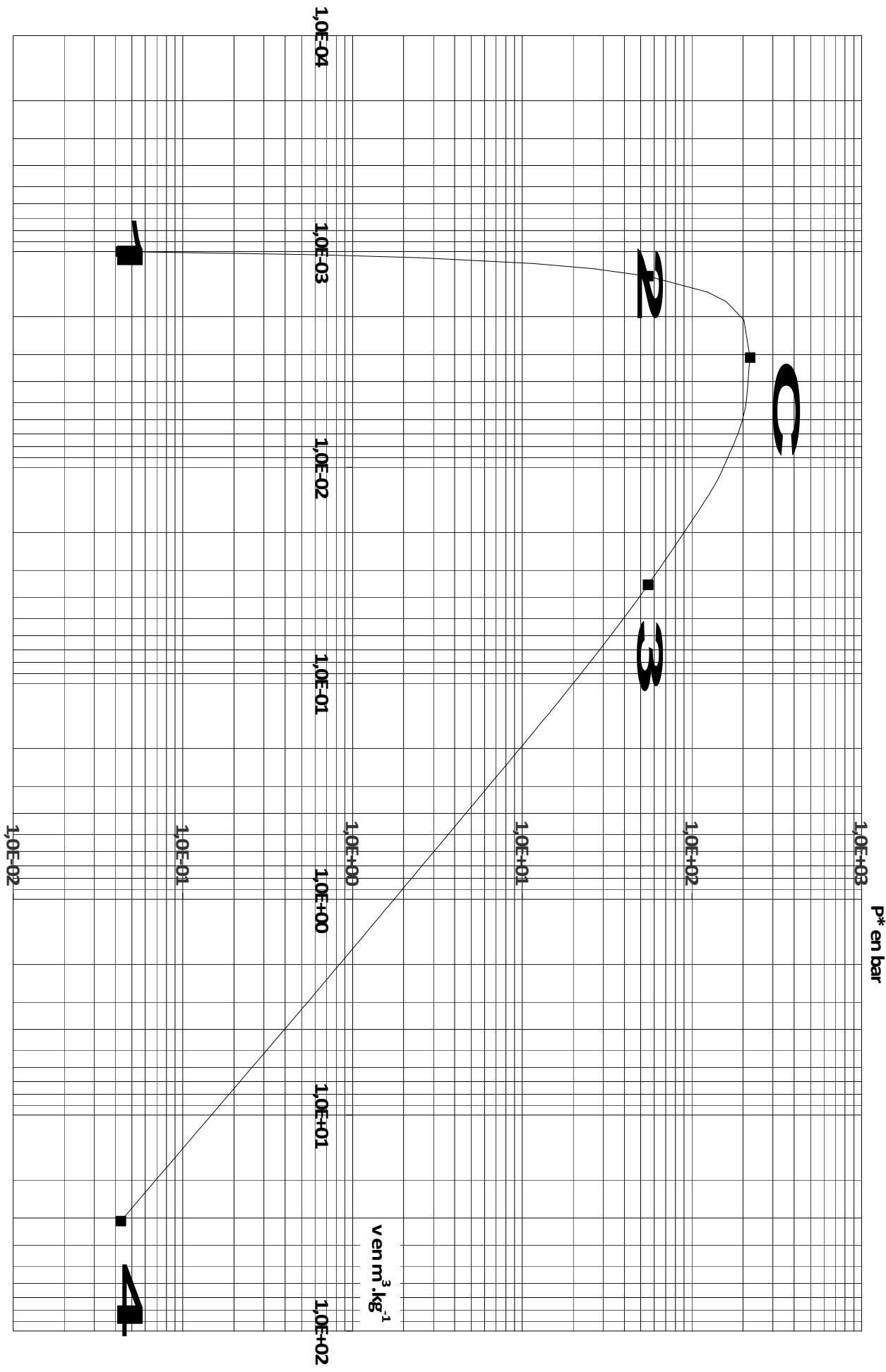
NOM :PRENOM :GROUPE :

Annexe 1 : à rendre impérativement avec la copie

Schéma de principe d'un Cycle Combiné Gaz – Source interne EDF



Annexe 2 : à rendre impérativement avec la copie



Formulaire - IE de Thermodynamique n°3

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Densité : $d = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ (densité d'un gaz 1 par rapport à un gaz 2)

Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_T}$ et **pression partielle :** $P_i = x_i P_T$

Travail des forces de pression : $\delta W = -P_{ext} dV$

Premier principe : - Cas général : $dK + dU = \delta W + \delta Q$

- Pour un système au repos : $dU = \delta W + \delta Q$

Enthalpie : $H = U + PV$ Pour une transformation monobare : $\Delta H = Q_p$

Enthalpie libre: $G = H - TS$

Pour un gaz parfait : $dU = n\overline{C}_V dT$ et $dH = n\overline{C}_P dT$,

Relation de Mayer : $\overline{C}_P - \overline{C}_V = R$ et $\overline{C}_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ $\overline{C}_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$ $\gamma = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_V}$

Loi de Hess : $\Delta_r H_T^0 = \sum_{prod} \nu_{prod} \Delta_f H_T^0 (produits) - \sum_{react} \nu_{react} \Delta_f H_T^0 (réactifs)$

Pour une **transformation adiabatique réversible** d'un gaz parfait : $PV^\gamma = cte$

Second principe :

Pour une transformation réversible élémentaire : $dS = \delta Q_{rev}/T$

Pour source de chaleur parfaite : $\Delta S_{sc} = Q_{sc}/T_{sc}$

Pour un système quelconque : $\Delta S_{\sigma} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_i$ avec $\Delta S_i = 0$ si la transformation est réversible

Et $\Delta S_i > 0$ si la transformation est irréversible

Pour un système isolé (univers) : $\Delta S_U = \sum_j \Delta S_{\sigma j} = 0$ si la transformation est réversible

et $\Delta S_U > 0$ si la transformation est irréversible.

Equation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{\Delta_{trs} H}}{T(\overline{V}_{Final} - \overline{V}_{initial})}$

où $\overline{\Delta_{trs} H}$ représente la variation d'enthalpie de changement d'état

\overline{V} est le volume molaire de la substance dans la phase considérée

Données :

Composé	Etat physique	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CH ₄	Gaz	-74,4	186,3	35,7
O ₂	Gaz	0	205,2	29,4
N ₂	Gaz	0	191,6	29,1
H ₂ O	Gaz	-241,8	188,8	33,6
CO ₂	Gaz	-393,5	213,8	37,1

Enthalpie de vaporisation de H₂O à 298K : +44 kJ.mol⁻¹

Volumes molaires de H₂O : à l'état solide 19,6 cm³.mol⁻¹ ; à l'état liquide : 18,0 cm³.mol⁻¹

Pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K : 23,76 torr = 0,03168 bar = 3168 Pa

Composition molaire de l'air : N₂ : 80% ; O₂ : 20%

Masses atomiques (g.mol⁻¹) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; N : 14

Pour les gaz utilisés dans ce sujet et supposés parfaits : $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹

T(K) = $\theta(^{\circ}\text{C}) + 273$;

1 atm = 101325 Pa = 1,01325 bar = 760 mmHg = 760 Torr