

Avertissement :

Le diagramme de travail proposé a été établi en 1940 et utilise des unités hors Système International.

Pour simplifier l'étude,

- On admettra que $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$
- On rappelle que $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$ et $1 \text{ cal/g} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Deux diagrammes sont fournis. L'un servira aux essais du candidat et **l'autre sera rendu avec la copie.**

Le problème traite de procédés mis en œuvre lors de la regazéification du méthane dans les terminaux pétroliers, où il est stocké liquide, sous le nom de GNL (Gaz Naturel Liquéfié).

Le stockage s'effectue en légère surpression sous 1,1 bar à -160°C , considéré comme l'équilibre.

La pression d'émission du GNL regazéifié est en général de 80 bars et il est alors échauffé jusqu'à 0°C .

La regazéification du méthane peut être effectuée par deux procédés

- Gazéification à basse pression, puis compression du gaz (gazéification BP)
- Compression du GNL puis gazéification (gazéification HP).

1 Compression en phase gazeuse (Figure -A-)

1.1 Le GNL est à l'état 1 sous pression $p_1 = 1,1 \text{ bar}$ et à sa température d'équilibre $T_1 = -60^{\circ}\text{C}$. Placer le point 1 sur le diagramme (p, h) ci-joint. Donner par lecture l'enthalpie h_1 de ce point.

1.2 Le GNL est gazéifié sous pression constante jusqu'à l'état de vapeur saturée, noté 2'.

La chaleur est apportée par l'eau de mer dans un regazéifieur à ruissellement d'eau de mer, énergie considérée comme « gratuite » dans les terminaux.

Placer le point 2' sur le diagramme. Donner l'enthalpie h_2 .

Déterminer la quantité de chaleur massique Q_{12} , échangée lors de cette regazéification.

1.3 Le gaz méthane subit ensuite une compression isentropique jusqu'à 80 bars. Cet état est noté 3'. Placer le point 3' sur le diagramme. Donner par lecture l'enthalpie h_3 .

On donne $\gamma = C_P/C_V = 1,34$. Calculer la température t_3 , atteinte.

1.4 Déterminer le travail massique, W_{BP} , nécessaire à la compression.

1.5 Le gaz est enfin réfrigéré de 3' en 3 pour se trouver dans les conditions d'émission, sous **80 bars à 0°C** .

Placer le point 3 sur le diagramme. Donner par lecture l'enthalpie de ce point, h_3 .

Déterminer la quantité de chaleur massique $Q_{3'3}$ échangée lors de ce refroidissement isobare.

2 Pompage en phase liquide (Figure -B-)

2.1 Le GNL, dans l'état 1 est mis sous pression de **80 bars** dans une transformation **1-2** considérée comme isentropique.

On donne $\rho = 900 \text{ kg.m}^{-3}$, masse volumique du GNL, considérée comme constante.

Calculer le travail massique W_{12} échangé par le fluide en phase liquide.

En déduire alors l'enthalpie h_2 .

Placer le point **2** sur le diagramme.

2.2 La pompe GNL a un rendement $r = 0,7$. Calculer le travail W_{HP} dépensé lors du pompage.

2.3 Le GNL sous pression est enfin gazéfié dans un échangeur fluide - eau de mer à pression constante pour se trouver dans l'état 3, dans les conditions d'émission.

Déterminer la quantité de chaleur massique Q_{23} échangée lors de cette gazéification.

3 Comparaison des deux procédés.

3.1 Recopier dans un tableau les valeurs trouvées. Donner pour chaque transformation W et Q . Conclure sur l'intérêt du deuxième procédé.

3.2 Le débit de GNL (liquide) d'un terminal méthanier est de $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

On compare W_{BP} et W_{HP} - Calculer la puissance économisée par un terminal équipé du deuxième procédé sur celui de même production équipé du premier.

FIGURE A COMPRESSION EN PHASE GAZEUSE

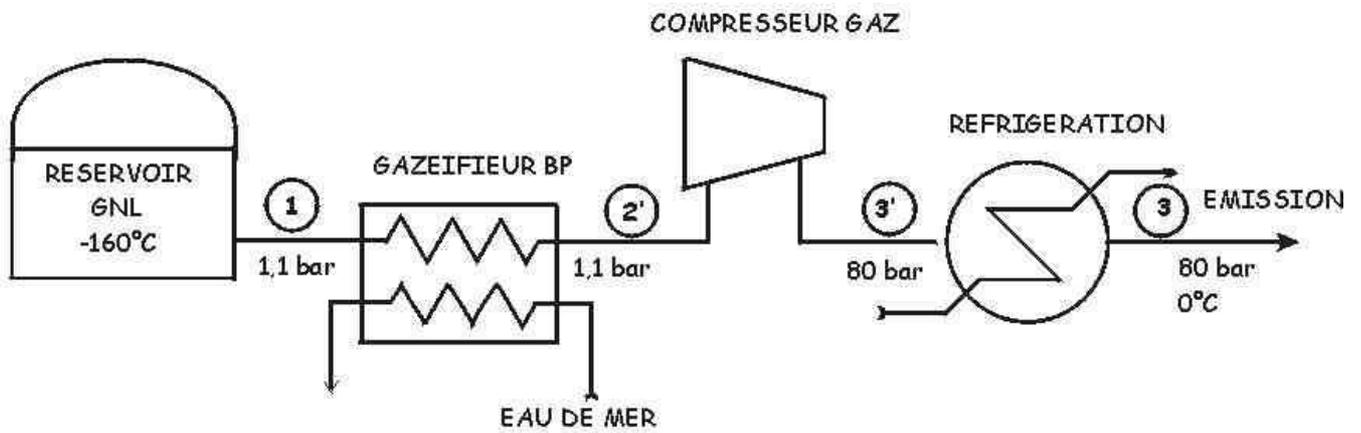
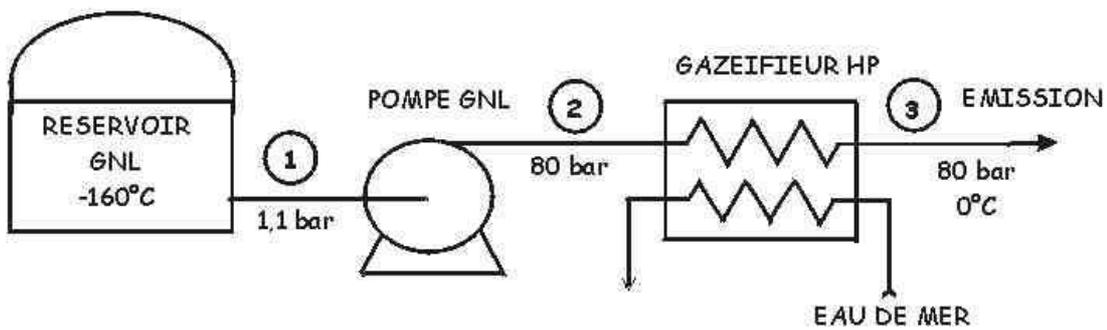
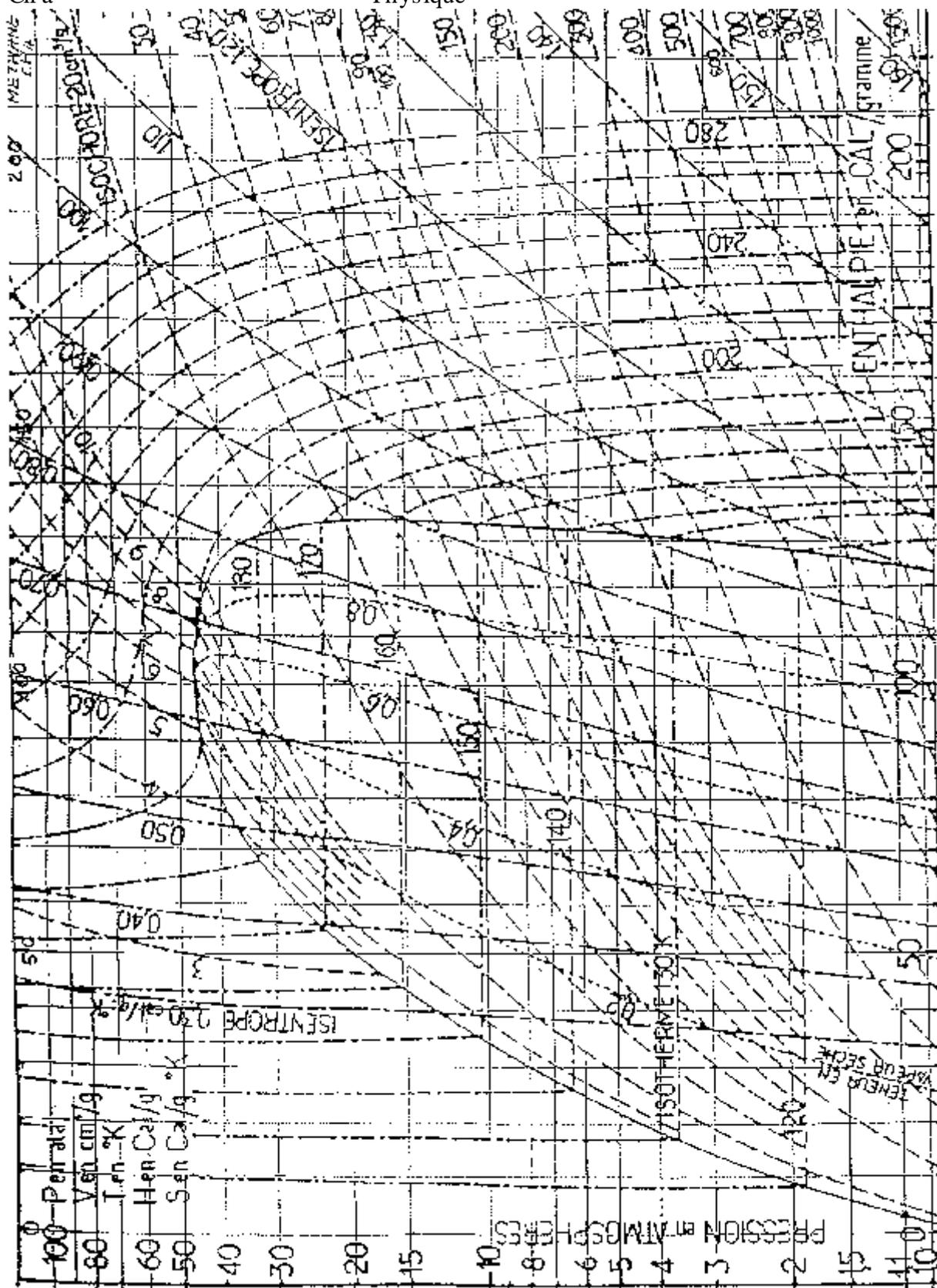


FIGURE B POMPAGE EN PHASE LIQUIDE





Les deux exercices sont indépendants.

EXERCICE 1 Datation au Carbone 14

Le $^{12}_6\text{C}$ est radioactif de période $T = 5580$ ans.

Tous les composés carbonés participant à des échanges avec l'atmosphère ou l'eau de mer possèdent un taux de $^{12}_6\text{C}$ constant tant que le processus d'échange se poursuit. Cet échange qui existe pour les matériaux vivants, cesse à la mort biologique où l'assimilation de $^{12}_6\text{C}$ ne se fait plus. Il est alors possible de déterminer la date de la mort en mesurant le taux de désintégration de l'échantillon que l'on souhaite dater et en le comparant au taux d'un échantillon de même nature, mais vivant.

La tombe de Toutankhamon, pharaon de la XVIII^{ème} dynastie (Nouvel Empire), a été découverte inviolée dans la vallée des rois près de Louxor et un morceau de cuir trouvé dans la sépulture a été daté par cette méthode. On se propose de vérifier l'époque où régnait ce pharaon.

1.1 Ecrire l'équation de désintégration radioactive du $^{12}_6\text{C}$, radioactif β^- (émission d'un électron) qui conduit à la formation d'un noyau d'azote.

1.2 On appelle $N(t)$ le nombre de noyaux non désintégrés restant à l'instant t , N_0 étant le nombre de noyaux initial, à l'instant $t = 0$. Rappeler la définition de l'activité d'un échantillon d'élément radioactif.

1.3 Sachant que pour toute réaction nucléaire, le nombre de désintégrations par seconde est proportionnel au nombre de noyaux restant, non désintégrés établir l'expression littérale de la loi de décroissance. On notera λ la constante radioactive.

1.4 Exprimer littéralement la période radioactive T en fonction de λ (on rappelle que la période radioactive est la durée nécessaire pour qu'un échantillon contenant N atomes radioactifs n'en contienne plus que la moitié).

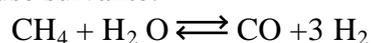
1.5 La mesure en activité en $^{12}_6\text{C}$ du morceau de cuir trouvé dans la tombe de Toutankhamon donne 0,138 désintégration par seconde et par gramme de carbone. Le nombre de désintégrations par seconde et par gramme de carbone d'un organisme vivant est de 0,209.

En utilisant la loi de décroissance radioactive, exprimer l'activité en fonction de A_0 (activité initiale) et déterminer l'âge de l'échantillon t , exprimé en années. La datation ayant été faite en 1995, à quelle époque ce pharaon vivait-il ?

EXERCICE 2 Reformage du méthane

Le reformage du méthane est réalisé par des réactions avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone, servant à différentes synthèses organiques.

On étudie la réaction en phase gazeuse suivante:



2.1 On donne les enthalpies standards de formation, (à 25° C) suivantes:

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_{4,\text{g}}) = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}, \text{g}) = -110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2.1.1 Calculer l'enthalpie standard de la réaction de formation de CO, ΔH°

2.1.2 Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2.1.3 Quel est l'effet d'une augmentation de température ? Justifier brièvement.

2.2

2.2.1 Exprimer la constante de la réaction relative aux pressions K_p .

En supposant que le mélange initial soit de une mole de méthane pour une mole d'eau (vapeur), donner, en utilisant l'équation de réaction, le nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre.

On appellera x le nombre de moles de CO à l'équilibre.

Calculer la fraction molaire de chaque constituant du mélange en fonction de x .

2.2.2 Les pressions partielles étant proportionnelles aux fractions molaires, donner une nouvelle expression de K_p en fonction de x et de la pression totale.

2.2.3 La réaction se réalise à 800°C , sous une pression $P = 1 \text{ atm}$. La valeur expérimentale de K_p étant $K_p = 0,01913$, calculer la vapeur de K_p .