

Devoir Surveillé 2

L'emploi des calculatrices personnelles est autorisé.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

ATTENTION :

- La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
- Les encres vertes et violettes sont interdites.
- Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

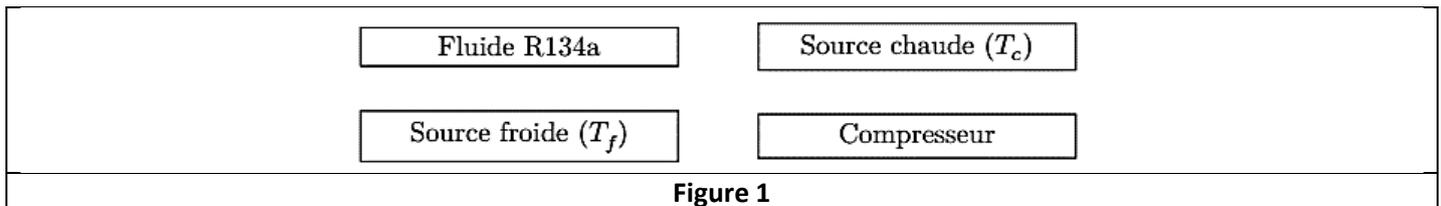
Différentes méthodes de conservation des aliments

Ce sujet se propose d'étudier des moyens de conservation des aliments par des méthodes physiques (réfrigération) et chimiques (utilisation d'antioxydants).

I) Machine frigorifique à compression de vapeur

On considère une machine frigorifique constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, dans lesquels circule un fluide frigorigène R134A.

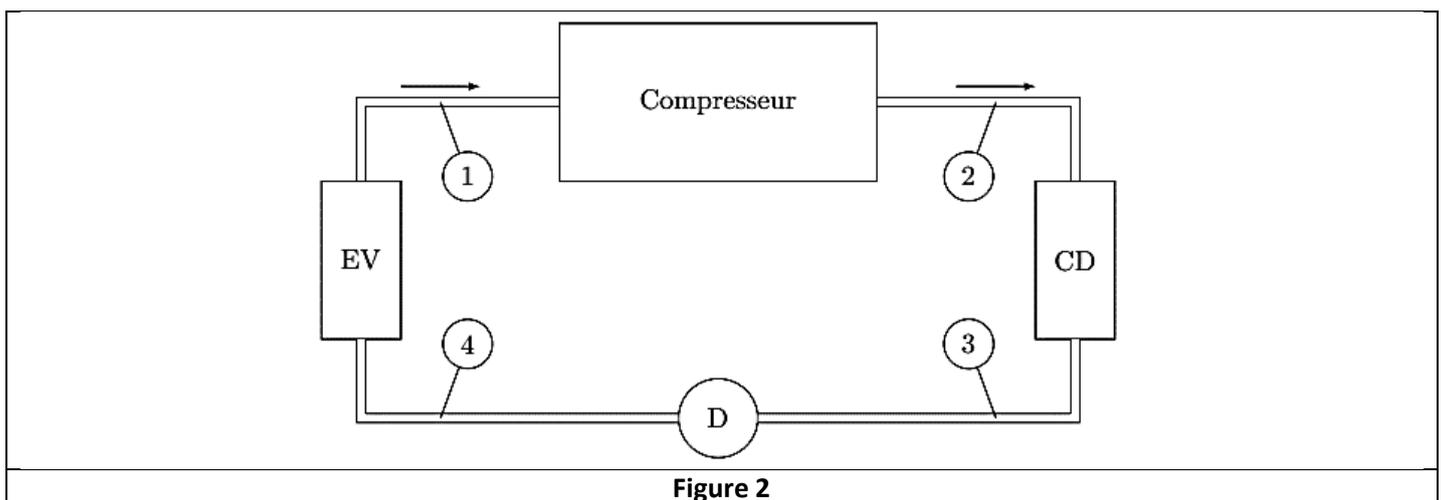
- 1) Sur un schéma de principe, identifier les différents transferts énergétiques qui interviennent au sein de la machine entre les différents éléments schématisés en Figure 1 et donner leur signe.



- 2) Quel est le rôle du condenseur et au contact de quel élément de la Figure 1 doit-il être mis ?
 3) Quel est le rôle de l'évaporateur et au contact de quel élément doit-il être mis ?
 4) Définir le coefficient de performance (COP) de cette machine puis exprimer le coefficient de performance de la machine de Carnot Correspondante.

Pour toute la suite, on néglige toute variation d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique. De plus, on suppose un régime d'écoulement permanent au débit massique $D_m = 0,2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour simplifier, on considère la compression adiabatique et réversible. Le détendeur D , calorifugé et sans parties mobiles, permet une chute de pression. L'évaporateur EV et le condenseur CD sont des échangeurs thermiques isobares. Les notations des états du fluide sont précisées sur la Figure 2.



- 5) Etablir le premier principe pour un kilogramme de fluide frigorigène en écoulement stationnaire unidimensionnel dans un système à une entrée et une sortie. On notera h l'enthalpie massique, w_i le travail indiqué massique reçu de la part des parties mobiles de la machine et q le transfert thermique massique reçu.
 6) Montrer que le fluide subit une détente isenthalpique dans D .

L'annexe 1 (à rendre avec la copie) représente l'allure du cycle décrit par le fluide dans le diagramme dit « des frigoristes » : enthalpie massique h (en $kJ.kg^{-1}$) en abscisse, pression P (en bar) en ordonnée, avec échelle logarithmique. Aucune connaissance préalable de ce diagramme n'est requise.

Seul le point 1, à l'entrée du compresseur, est mentionné sur ce diagramme.

- 7) En repérant la courbe de saturation et les abaques de température, noter sur le diagramme les domaines où le fluide est à l'état liquide, vapeur sèche et vapeur-humide (ou mélange liquide-vapeur).
- 8) Dans quel sens est parcouru le cycle ? Justifier.
- 9) Quelle est la forme des isothermes à l'intérieur de la courbe de saturation ? Justifier.
- 10) Quelle est la forme des isothermes dans le domaine de la vapeur sèche ? Justifier lorsque l'on peut assimiler la vapeur sèche à un gaz parfait.
- 11) Porter le numéro de chaque état du fluide (2, 3 et 4) dans chaque case prévue.
- 12) Noter sur le diagramme, pour chacune des quatre transformations, la nature de la transformation et l'organe (compresseur, condenseur, détendeur et évaporateur) traversé dans le fluide.
- 13) Compléter le tableau de l'annexe 1 en s'aidant du diagramme.
- 14) Exprimer, puis calculer, le travail massique indiqué w_{ic} reçu par le fluide dans le compresseur.
- 15) Exprimer, puis calculer, le transfert thermique massique q_f reçu par le fluide dans l'évaporateur.
- 16) En utilisant le débit massique, exprimer puis calculer la puissance frigorifique P_f de cette machine.
- 17) Exprimer, puis calculer, le coefficient de performance de cette installation frigorifique. La comparer au coefficient de performance de la machine de Carnot correspondante et interpréter la différence observée.
- 18) On souhaite améliorer la puissance frigorifique de 5% en sous-refroidissant jusqu'à T'_3 le fluide lors de la condensation isobare. En déduire h'_3 et placer le point 3' sur le diagramme. En déduire T'_3 et la valeur du sous-refroidissement ΔT .

II) Utilisation d'un anti-oxydant

Pour protéger les aliments d'une attaque bactérienne (lutte contre le pourrissement), l'industrie agroalimentaire utilise un conservateur. Pour éviter l'oxydation (changement de couleur des aliments, altération, rancissement), elle emploie un anti-oxydant.

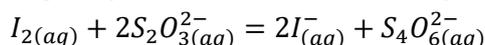
Les antioxydants sont des espèces chimiques qui évitent l'oxydation des aliments. Dans la classification agroalimentaire, les antioxydants sont numérotés de E300 à E337.

- 19)** Lorsqu'on laisse une tranche de pomme à l'air libre, au bout de quelques minutes elle brunit. Si préalablement, cette tranche a été arrosée de jus de citron ou d'orange, le brunissement n'a plus lieu. En outre, une tranche d'orange garde sa couleur. Conclure sur la composition des agrumes.

La vitamine C (ou acide ascorbique), qui a pour code E300, est utilisée comme agent antioxydant pour la conservation de certains aliments. Elle est présente dans le jus d'orange. On se propose de titrer la vitamine C de formule brute $C_6H_8O_6$, notée $AscH_2$ dans du jus d'orange à l'aide d'une méthode indirecte par iodométrie.

- Etape 1 : Presser une orange et filtrer le jus. Prélever $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de ce jus et les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Etape 2 : Verser environ $V_1 \approx 10 \text{ mL}$ d'acide phosphorique H_3PO_4 à 10% dans l'erlenmeyer.
- Etape 3 : Introduire dans l'erlenmeyer $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de diiode I_2 à $C_{I_2} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le diiode I_2 est placé en large excès. Agiter. Attendre environ 20 minutes.
- Etape 4 : Titrer la solution avec une solution de thiosulfate de sodium à $C_s = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Lors de la décoloration de la solution, le volume versé de la solution titrante est $V_e = 12,4 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction support du titrage se produisant au cours de l'étape 4 est :



On supposera que cette réaction est rapide.

- 20)** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de titrage. Conclure.
- 21)** Exprimer la quantité de matière $n_{I_2,0}$ de diiode I_2 introduit dans l'erlenmeyer.
- 22)** Exprimer la quantité de matière $n_{I_2,e}$ de diiode I_2 qui a réagi lors du dosage.
- 23)** En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique $AscH_2$ présent dans la prise d'essai et la concentration molaire $C(AscH_2)$ en acide ascorbique du jus d'orange.
- 24)** En déduire la concentration massique $C_m(AscH_2)$ en acide ascorbique du jus d'orange.

Données

Potentiels standard

Couple	$I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$	$S_4O_6^{2-(aq)}/S_2O_3^{2-(aq)}$	$C_6H_6O_6(aq)/C_6H_8O_6(aq)$ ADA/ $AscH_2$
E_0 (V)	0,62	0,08	0,13

Masses molaires

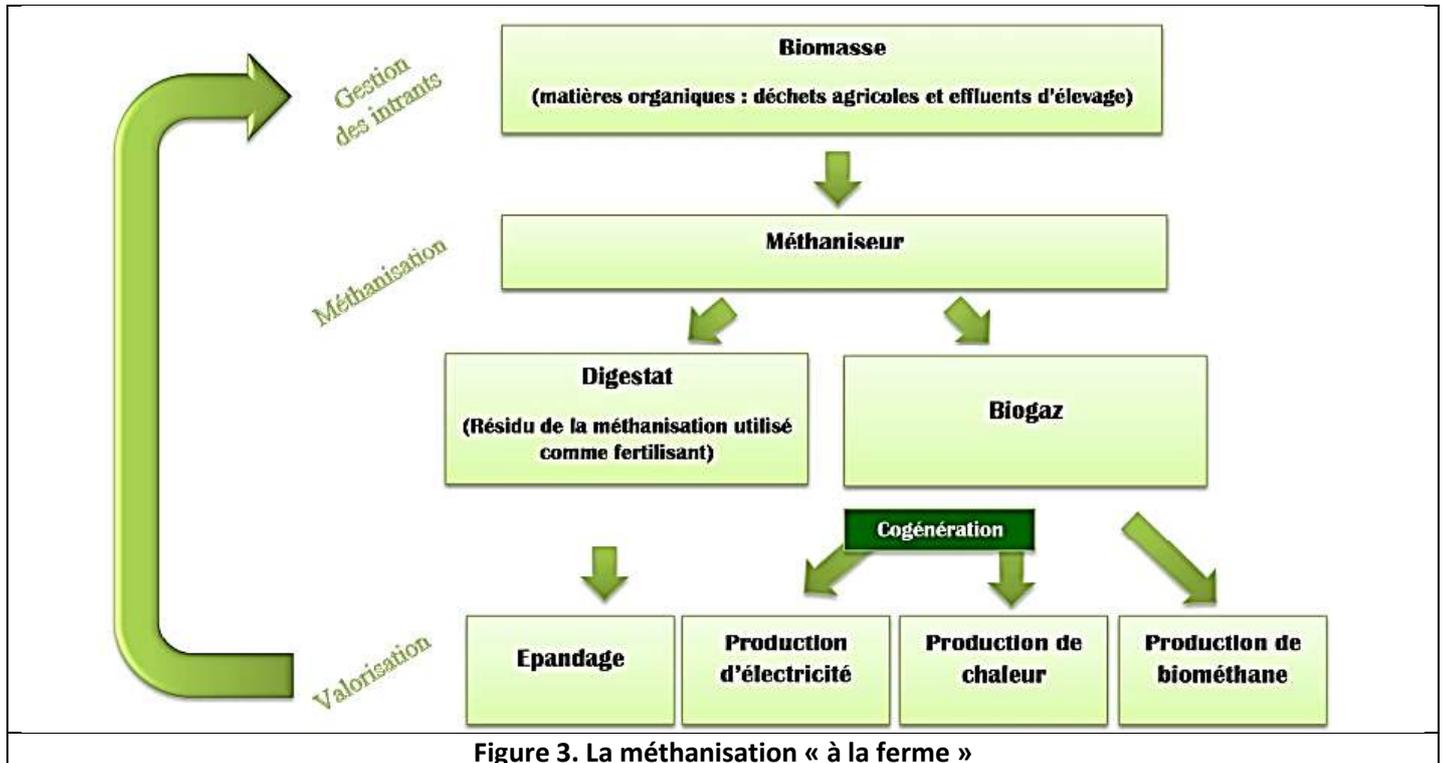
Acide ascorbique	Acide benzoïque
$M_{C_6H_8O_6} = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_{C_7H_6O_2} = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06.$$

Gestion d'un digesteur anaérobie et valorisation des biogaz

En 1776, Alessandro Volta collectait du méthane dans les marais et remarque que celui-ci brûlait dans l'air. Plus tard, en 1884, Ulysse Gayon, étudiant de Louis Pasteur, produisit du méthane par fermentation du fumier. Il a mis en évidence que la combustion de ce gaz produisait de la chaleur et de la lumière.

Le digesteur est une cuve que l'on appelle également réaction à biogaz ou encore méthaniseur. On introduit dans cette cuve des déchets organiques. La fermentation de ces substrats organiques en milieu anaérobie, c'est-à-dire dans un milieu privé de dioxygène O_2 , permet la production entre autre d'un biogaz : le méthane CH_4 . Son utilisation peut être considérée comme une source d'énergie alternative.



I) Etude de l'indicateur de suivi pH-métrique et de la régulation du pH

La gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,8 et 7,2. Il est donc important de suivre régulièrement le pH du digesteur et d'ajouter une espèce acide ou une espèce basique pour toujours se situer dans la fourchette de fonctionnement optimal du digesteur.

I.1) Modélisation du pH-mètre

On se propose de modéliser le pH-mètre comme une association en série d'un générateur de tension idéale de force électromotrice E en fonction du pH avec une résistance électrique r (Figure 4).

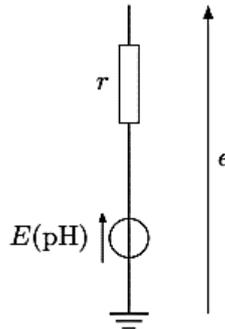


Figure 4. Modélisation d'un pH-mètre

- 25) On souhaite mesurer la tension e à l'aide d'un voltmètre de résistance interne $R_V = 1,0 \text{ M}\Omega$. Exprimer la tension mesurée e en fonction de E , r et R_V . Calculer la valeur de e en prenant $r = 10 \text{ M}\Omega$ et $E = 0,20 \text{ mV}$.
- 26) Quelle valeur minimale de résistance interne du voltmètre R'_V aurait-il fallu avoir pour commettre une erreur inférieure à 10% sur la mesure de E ?

Pour s'affranchir des problèmes de mesures liés à la résistance interne r du pH-mètre, on utilise le montage de la Figure 5 dans lequel l'amplificateur linéaire intégré (ALI) est supposé idéal et fonctionne en régime linéaire.

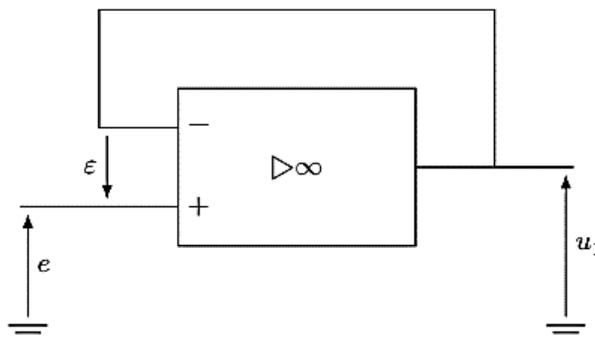
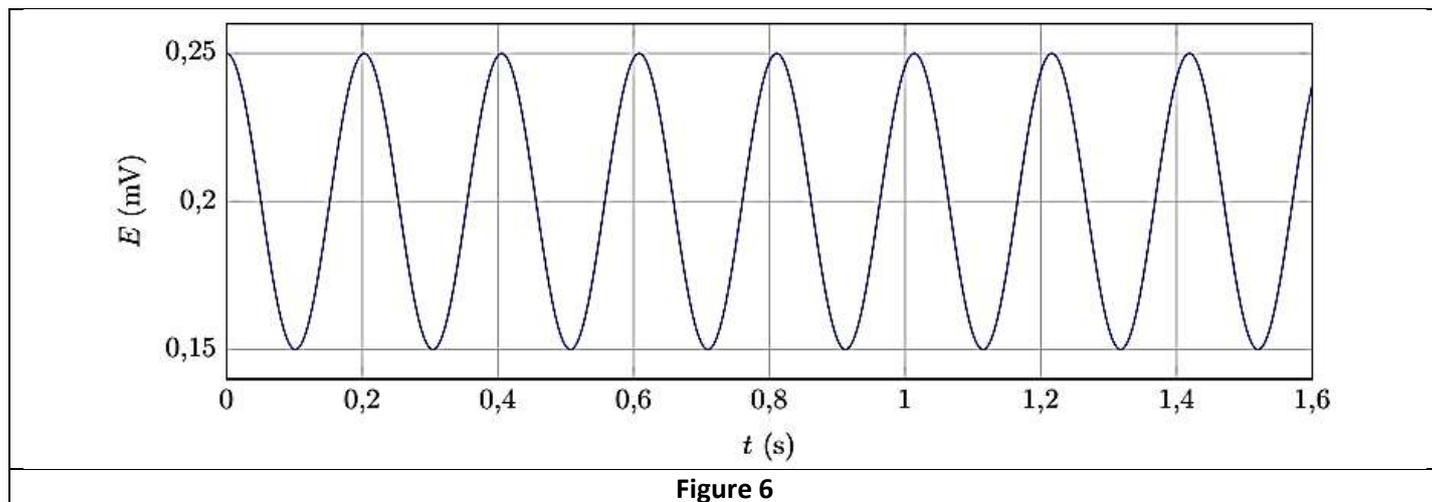


Figure 5. Suiveur

On a alors $u_1 = e$.

Le digesteur est continuellement agité pour assurer une homogénéité du milieu. Cette agitation mécanique lente provoque une perturbation électromagnétique du signal E . A un pH donné, l'évolution de E en fonction du temps t est représentée en Figure 6.



27) Représenter la décomposition spectrale du signal de la Figure 6.

I.2) Filtrage linéaire

On envoie le signal $u_1(t)$ en entrée du filtre représenté en Figure 7.

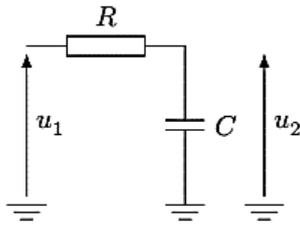


Figure 7

L'étude sera menée en régime sinusoïdal, ω représente la pulsation du signal, ω_0 la pulsation propre et x désigne la pulsation réduite $x = \omega/\omega_0$.

- 28) Effectuer une analyse qualitative du filtre à basse et haute fréquence. En déduire la nature du filtre. Justifier de son intérêt dans le cas présent.
- 29) Exprimer la fonction de transfert du filtre $\underline{H}(j\omega)$ sous la forme :
- $$\underline{H}(j\omega) = \frac{H_0}{1 + j(\omega/\omega_0)}$$
- en identifiant les expressions de H_0 et ω_0 .
- 30) Exprimer le gain du filtre $G(x)$ et la phase $\varphi(x) = \arg(\underline{H})$.
- 31) Déterminer la pulsation réduite de coupure x_c à -3 dB.
- 32) Exprimer le gain en décibels $G_{dB}(x)$ puis déterminer les équivalents à basse et haute fréquence.
- 33) Construire le diagramme de Bode, réponses en gain $G_{dB} = f(\log x)$ et en phase $\varphi = f(\log x)$.

On considère le signal d'entrée de la forme

$$u_1(t) = E + \frac{E}{4} \cos(10\omega_0 t)$$

On cherche le signal de sortie $u_2(t)$ sous la forme :

$$u_2(t) = A_1 + A_2 \cos(10\omega_0 t + \psi_2)$$

- 34) Exprimer les constantes A_1 , A_2 , ω_2 et ψ_2 . Calculer pour $E = 0,20 \text{ mV}$ les valeurs de A_1 , A_2 et ψ_2 . Commenter l'effet de l'action du filtre sur le signal $u_1(t)$.

Pour pouvoir piloter à distance, la régulation du pH, on se propose de passer à un filtre passe-bas numérique.

- 35) Quels sont les avantages et inconvénients de passer à un filtre numérique ?
- 36) En s'appuyant sur le Figure 6, proposer une période d'échantillonnage T_e adaptée à la numérisation de E .

Le filtre numérique relie les mots binaires u_{1n} et u_{2n} correspondant aux tensions d'entrée et de sortie via l'équation suivante :

$$u_{2n} = bu_{2n-1} + au_{1n} \quad \text{avec} \quad b = \frac{\tau}{T_e + \tau} \quad \text{et} \quad a = \frac{T_e}{T_e + \tau}$$

- 37) Proposer des valeurs adaptées de b et a .

II) Etude cinétique de décomposition du substrat dans un digesteur anaérobie

La matière organique complexe à décomposer comprend des polysaccharides, protéines, lipides..., elle est nommée le substrat S .

La transformation chimique d'hydrolyse des macromolécules du substrat S est l'étape cinétiquement limitante dans le processus global de biodégradation anaérobie. Le substrat S est hydrolysé en matières organiques solubles (glucides simples, acides aminés, glycérol...) que l'on nommera les produits P .

On note la constante de vitesse k associée à la réaction d'hydrolyse du substrat S en produits P :



On remarque que cette réaction peut être accélérée en ajoutant des enzymes. La réaction d'hydrolyse peut être modélisée par une cinétique d'ordre 1 par rapport au substrat S .

38) Donner la définition d'un catalyseur. Sur quelle grandeur thermodynamique a-t-il une action ?

39) Exprimer $[S](t)$ en fonction de la concentration initiale en substrat $[S]_0$ de k et de t .

La figure 8 donne l'évolution de $\ln([S]/[S]_0)$ en fonction du temps.

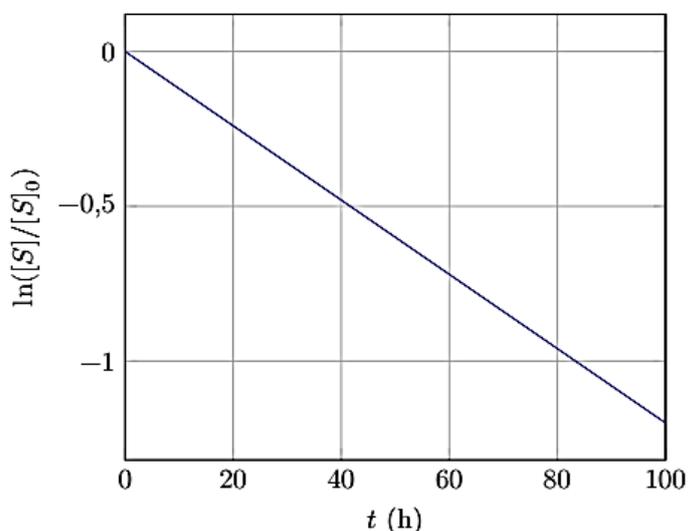


Figure 8

40) Déterminer graphiquement la valeur de k .

41) Rappeler la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Etablir son expression en fonction de k et calculer sa valeur.

42) Relever le temps de demi-réaction sur la Figure 8. Comparer ce résultat à celui de la question précédente.

III) Valorisation énergétique des biogaz

Le principe de la cogénération au gaz naturel est de produire à la fois de l'électricité et de l'eau chaude. On utilise pour cela une centrale à vapeur et on récupère de l'énergie mécanique dans sa turbine et de l'énergie thermique au niveau du condenseur. On s'intéresse dans un premier temps au fonctionnement général d'une telle centrale sans prendre en compte la valorisation de l'énergie dissipée dans le condenseur. Puis dans une dernière partie on étudie la récupération d'énergie thermique.

Le cycle de base d'une centrale à vapeur parcouru par de l'eau est schématisé en Figure 9. Il consiste essentiellement en une chaudière où le combustible est brûlé générant ainsi de la vapeur d'eau surchauffée (2 → 3) qui est ensuite détendue dans une turbine à vapeur dont l'arbre fournit le travail moteur (3 → 4). La vapeur d'eau sortant de la turbine est totalement liquéfiée dans un condenseur (4 → 1) avant qu'une pompe ne lui redonne la pression de chaudière (1 → 2). Le refroidissement du condenseur est assuré par une source froide externe.

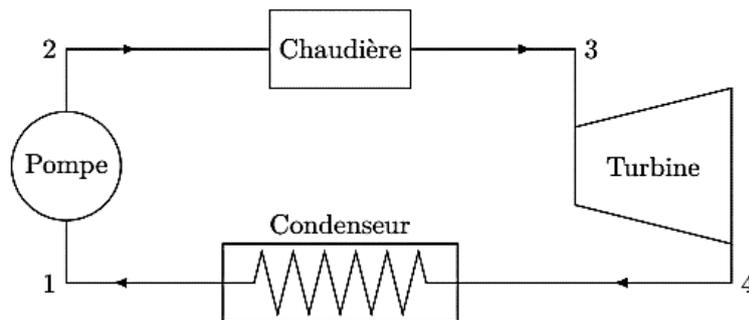


Figure 9. Schéma d'une centrale à vapeur

On supposera les transformations subies par le système dans la turbine et dans la pompe comme étant adiabatique et réversible. On négligera le travail de la pompe devant le travail de la turbine : $|W_p| \ll |W_t|$.

Le fluide est en écoulement stationnaire avec un débit massique $D_{m1} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. On négligera les variations de vitesse et d'altitude du fluide.

On donne l'expression de l'entropie S en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ d'une masse donnée d'eau liquide à la température T :

$$S(T) = S(T_0) + C_{eau} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Avec C_{eau} la capacité thermique de l'eau en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. On donne la capacité thermique massique de l'eau liquide :

$$c_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

III.1) Description du cycle thermodynamique

On considère que le fluide circulant au cours d'un cycle reçoit les transferts thermiques Q_c et Q_f respectivement des sources chaudes de température T_c et froide de température T_f ainsi que le travail mécanique de la turbine W_t .

- 43) Préciser, en justifiant, les signes de Q_c , Q_f et W_t .
- 44) Pourquoi ce cycle est qualifié de cycle à combustion externe ? Quel avantage présente-t-il ? Donner un exemple de cycle à combustion interne.
- 45) Exprimer le rendement η de la machine en fonction de Q_c et W_t .
- 46) En déduire l'expression du rendement η en fonction de T_f , T_c , Q_c et S_c l'entropie créée au cours d'un cycle.
- 47) En déduire l'expression du rendement de Carnot η_c . Effectuer l'application numérique avec $T_f = 300 \text{ K}$ et $T_c = 603 \text{ K}$.

III.2) Diagramme entropique

- Au point 1 en sortie de condenseur, l'eau est à l'état liquide saturant, sous une faible pression à la température T_f .
- La pompe (1 → 2) comprime l'eau à environ 128 bar. La température T reste sensiblement constante pendant cette compression. Le point 2 se situe à l'intersection de l'isotherme $T = 300\text{ K}$ et de l'isobare $P = 128\text{ bar}$.
- Dans la chaudière (2 → 3), l'eau sous pression est portée à haute température, l'échauffement comportant les deux étapes :
 - Chauffage du liquide à pression constante ;
 - Evaporation de l'eau jusqu'à la dernière goutte de liquide.
- L'évolution dans la turbine (3 → 4) est modélisée par une détente adiabatique réversible.

48) Compléter le diagramme entropique (Annexe 2), en représentant le cycle parcouru par le fluide et en indiquant les étapes 1, 2, 3 et 4.

49) Calculer le transfert thermique massique q_c reçu par le fluide dans la chaudière.

50) Calculer le travail massique w_t reçu de la part de la turbine.

51) Justifier la légitimité de l'hypothèse $|w_p| \ll |w_t|$.

52) Préciser la nature de la transformation 4 → 1. Quel est l'intérêt de cette étape ?

53) Etablir l'expression de la fraction massique de vapeur x_{v4} au point 4 en fonction de h_1 , h_4 et $\Delta h_v(T_f)$, enthalpie massique de vaporisation à la température T_f . Faire l'application numérique.

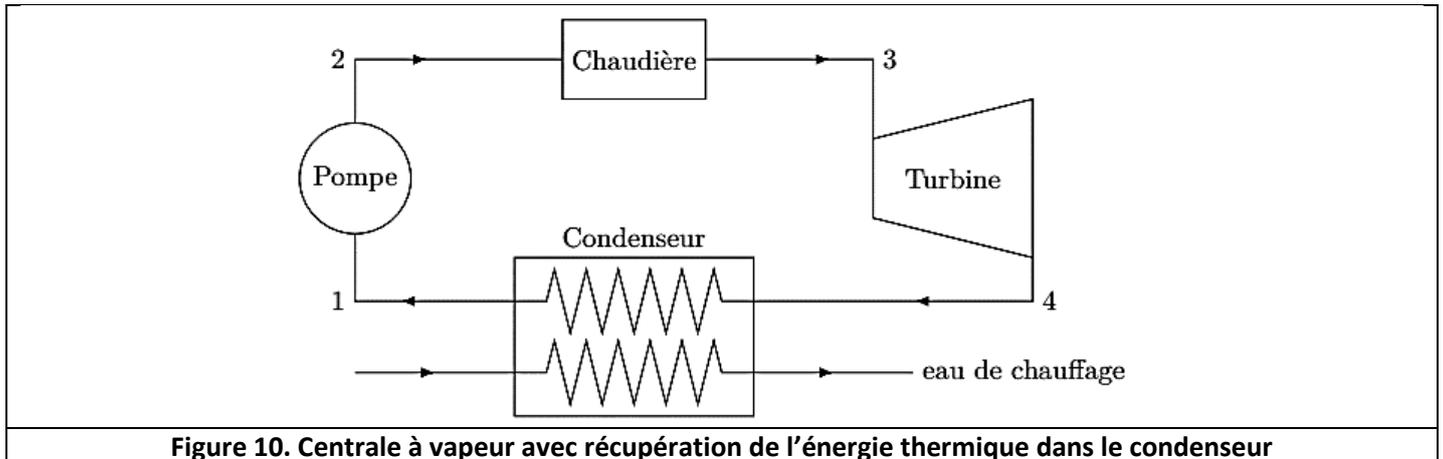
54) Exprimer les variations d'entropie au cours de chaque transformation du système $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$, $\Delta S_{2 \rightarrow 3}$, $\Delta S_{3 \rightarrow 4}$ et $\Delta S_{4 \rightarrow 1}$ en fonction de la masse du système m , la capacité massique de l'eau c_{eau} , T_f , T_c , $\Delta h_v(T_f)$, $\Delta h_v(T_c)$ et x_{v4} .

55) En déduire l'expression de x_{v4} en fonction de $\Delta h_v(T_f)$, $\Delta h_v(T_c)$, c_{eau} , T_f et T_c .

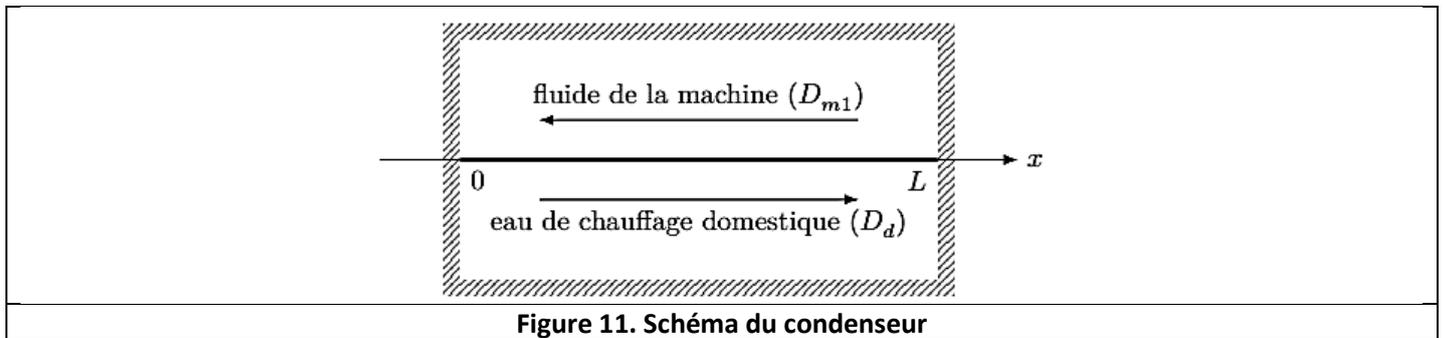
56) Quelle puissance mécanique P_t reçoit la turbine ? Faire l'application numérique. Commenter le résultat.

III.3) Récupération de l'énergie thermique

On s'intéresse ici à l'énergie thermique que l'on peut récupérer au niveau du condenseur afin de produire de l'eau chaude pour alimenter une installation de chauffage domestique (Figure 10).



Le condenseur est un échangeur thermique que l'on suppose parfaitement calorifugé, schématisé en Figure 11.



- 57) Calculer la puissance thermique reçue par l'eau de chauffage domestique P_d .
- 58) Calculer le débit massique D_d que doit posséder l'eau de chauffage domestique.
- 59) Exprimer puis calculer e_{cogen} , l'efficacité de la machine utilisant le principe de cogénération. Commenter.

État du fluide	1	2	3	4
Pression (bar)				
Température (°C)				
Enthalpie massique ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
Titre en vapeur				

NOM

Annexe 2

