

Hydrates et climatisation

I- Préliminaire : généralités sur les hydrates

I-1 Interaction de Van der Waals

1- En exploitant les expressions données du champ créé par un dipôle ($E_x = \frac{p_a}{2\pi\epsilon_0 x^3} u_x$) et du moment dipolaire induit ($p_i = \epsilon_0 \alpha E_x$), on peut voir que α est homogène à x^3 , donc s'exprime en m^3 . $[\alpha] = L^3$.

2- La formule donnée dans l'énoncé (ne faut-il pas en prendre la moitié ?) donne pour l'énergie potentielle du dipôle dans le

champ électrique externe : $W_p = -p_i E_x = -\alpha \epsilon_0 E_x^2$, d'où $W_p = -\alpha \frac{p_a^2}{4\pi^2 \epsilon_0 x^6}$.

Pour la force exercée par la molécule d'eau (dipôle p_a), on serait tenté d'écrire $F_{vdw} = -\text{grad} W_p$, ce qui donne

$F_{vdw} = -\frac{3\alpha p_a^2}{2\pi^2 \epsilon_0 x^7} u_x$. Mais en réalité, puisque le moment dipolaire induit n'est pas constant (il dépend du champ E_x , et donc

de l'endroit où il se trouve), on doit écrire : $F_{vdw} = (p_i \text{grad}) E_x$, ce qui donne $F_{vdw} = -\frac{3\alpha p_a^2}{4\pi^2 \epsilon_0 x^7} u_x$.

On retrouve ce résultat en faisant la somme des forces exercées sur les 2 charges, puis un développement limité à l'ordre 1 en $1/(2x)$.

Il s'agit bien d'une force attractive car dirigée du point M vers le premier dipôle (qui a induit le second). Et elle est de très courte portée car elle est en $1/x^7$.

I-2 Capacité de stockage

3- Le fait que la cavité se rétrécisse lorsqu'elle est occupée peut s'expliquer par la force de Van der Waals (entre une molécule d'eau formant la cavité et la molécule piégée) calculée à la question précédente et dont on a vu qu'elle était attractive. La stabilité pour $y_{dd} > 0,76$ peut trouver sa justification dans le fait que la force de Van der Waals est de très courte portée : une molécule trop petite par rapport à la cavité interagit trop peu avec cette dernière pour y rester.

4- Une petite cavité, vide, a un rayon de 395pm. Lorsqu'elle est pleine, ce rayon passe à $395 - 140 = 255$ pm, ce qui correspond bien au rayon donné pour la molécule de CO_2 . On a donc bien $y_{dd} = 1$.

5- La plus petite des cavités est de rayon 391pm. Une fois pleine, ce rayon passe à 251pm. Le rayon de la molécule d'hélium étant de 114pm, cela ferait un rapport y_{dd} de 0,45, ce qui est nettement inférieur à 0,76, donc insuffisant. Ainsi, l'hélium ne peut être piégé car pour les autres cavités, c'est encore pire.

6- On peut dire que le nombre total de cavités par unité de volume est le même dans les deux cas. En effet, il y a 3 fois plus de cavités dans la structure type II que dans la structure type I. Et le rapport des volumes des mailles est $(a_{II}/a_I)^3 = 2,996$. Mais les tailles des cavités sont différentes, le rapport (nb de petites)/(nb de grandes) aussi ... Il semblerait (cf question suivante) que cela n'ait que peu d'importance.

7- Au maximum, il y a 1 molécule de méthane par cavité. Dans un volume V , il y a $N = 8 \frac{V}{a_I^3}$ cavités, donc molécules. Le

volume V' de gaz méthane que cela représenterait sous une pression P et à une température T est $V' = \frac{NRT}{N_A P} = \frac{8VRT}{a_I^3 N_A P} = 187 m^3$. Ce volume se trouve bien dans la fourchette indiquée par l'énoncé.

8- Si les hydrates des fonds des océans libéraient leur méthane, cela augmenterait la quantité de méthane dans l'atmosphère. Or le méthane est un gaz à effet de serre. Cela augmenterait encore plus le réchauffement climatique (cercle vicieux).

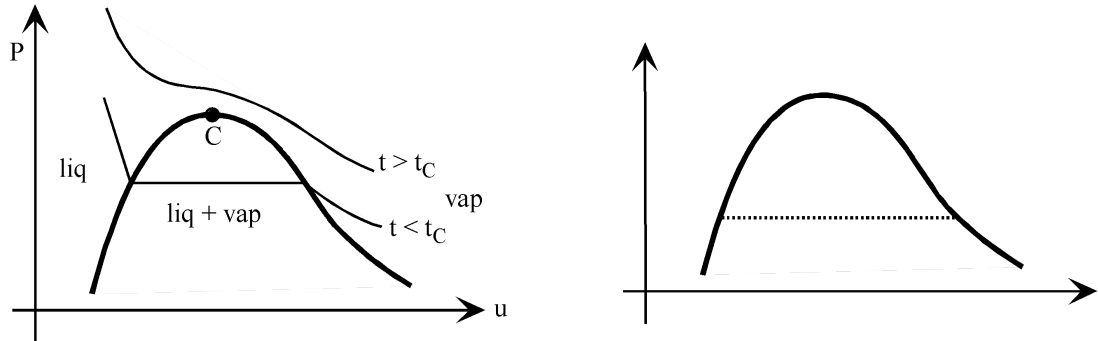
II- Climatisation

II-1 Primaire d'un système de climatisation

9- En raisonnant sur 1kg de fluide (butane), on peut écrire : $\Delta h_{3 \rightarrow 4} = h_4 - h_3 = [x_4^v h_5^v + (1 - x_4^v) h_5^L] - h_{52}^L$. Or la détente 3-4

est isenthalpique, donc $x_4^v = \frac{h_{52}^L - h_5^L}{h_5^v - h_5^L} = \frac{126 - 11}{394 - 11} = \frac{115}{383}$, ce qui fait bien 0,3.

10-



Le cycle tourne dans le sens trigonométrique direct ; c'est donc un cycle récepteur ("résistant").

11- L'échange avec la source froide étant isobare, on peut écrire (en appelant q_f l'énergie massique thermique reçue par le butane

entre les états 4 et 1 : $q_f = \Delta h_{4 \rightarrow 1} = h_1 - h_4 = [x_1^v h_5^v + (1 - x_1^v) h_5^L] - [x_4^v h_5^v + (1 - x_4^v) h_5^L]$,

d'où : $q_f = (x_1^v - x_4^v) h_5^v + (x_4^v - x_1^v) h_5^L = (x_1^v - x_4^v) (h_5^v - h_5^L)$. A.N. : $q_f = (0,98 - 0,3)(394 - 11) = 260 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

12- Il me semble que les travaux des forces de pression à l'entrée et à la sortie du compresseur sont déjà pris en compte dans la variation d'enthalpie. J'écrirai donc : $w = \Delta h_{1 \rightarrow 2} = 462 - (0,98 \times 394 + 0,02 \times 11) = 75,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

13- L'efficacité de la machine est $e = \frac{q_f}{w}$, ce qui donne $e = 3,44$.

Pour une machine de Carnot, on aurait : $\frac{q_f'}{T_f} + \frac{q_c}{T_c} = 0$ et $q_f' + q_c + w' = 0$, d'où $e' = \frac{q_f'}{w'} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{278}{325 - 278} = 5,91$.

Il est bien sûr normal de trouver une efficacité meilleure pour la machine idéale de Carnot.

II-2 Utilisation de coulis d'hydrates de TBAB

14- Notons x (=20%) la fraction massique d'hydrate dans le coulis.

$$\Delta h = x l_{\text{fus}}^{\text{hyd}} + x c_p^{\text{hyd}} (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}) + (1 - x) c_p (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}),$$

d'où : $\Delta h = 0,2 \times 200 + (0,2 \times 2,22 + 0,8 \times 4,18)(17 - 12) = 58,9 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

15- Pour le réservoir complet, cela donne donc une enthalpie disponible de $\Delta H_s = \mu_c V_s \Delta h = 3,6 \cdot 10^5 \text{ kJ}$.

16- A puissance de climatisation P_{clim} constante, cela permet donc de fonctionner pendant une durée Δt donnée par $\Delta H_s = P_{\text{clim}} \Delta t$, d'où $\Delta t = 16,7 \text{ h}$. Il y a donc bien une réserve suffisante pour fonctionner 12h par jour, même si on a négligé certains défauts dans le modèle.

17- Notons D_m le débit massique de butane dans le circuit primaire et Δt_{nuir} la durée nocturne des heures creuses. L'énergie thermique que le circuit primaire peut extraire du réservoir de stockage pendant les heures creuses est $Q_1 = D_m \Delta t_{\text{nuir}} q_f$. Pendant

le fonctionnement diurne, le réservoir regagne $Q_2 = P_{\text{clim}} \Delta t_{\text{jour}}$. $Q_1 \geq Q_2 \Rightarrow D_m \geq \frac{P_{\text{clim}} \Delta t_{\text{jour}}}{\Delta t_{\text{nuir}} q_f}$.

A.N. : $D_m \geq \frac{6 \times 12}{260 \times 6}$, soit $D_m \geq 46,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$.

III- Fluide de Bingham

III-1 Profil de vitesse

18- γ , défini par $\frac{\partial u}{\partial r}$ (et non pas $\frac{du}{dr}$) est homogène à l'inverse d'un temps, car c'est une dérivée spatiale première du champ des vitesses.

τ est homogène à une pression, donc η_p à une pression que multiplie une durée. C'est bien la dimension d'une viscosité car $1 \text{ Pa.s} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

19- Puisque l'on est en écoulement stationnaire, l'équation locale de conservation de la masse donne $\text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0$. Le fluide

étant incompressible, cela conduit à $\text{div}(\mathbf{u}) = 0$ et donc à $\frac{\partial u}{\partial z} = 0$. Ainsi, u n'est fonction que de r .

20- Utilisons l'équation dynamique $\mu \left[\frac{\partial u}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \text{grad}) \mathbf{u} \right] = -\text{grad} P - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(\tau r)}{\partial r} \right] \mathbf{u}_z$ donnée dans l'énoncé, sachant que

$$(\mathbf{u} \cdot \text{grad}) \mathbf{u} = u \frac{\partial u}{\partial z}.$$

En projetant selon $\mathbf{u}_x$, cela donne $0 = -\frac{\partial P}{\partial x}$. De la même façon selon $\mathbf{u}_y$, $0 = -\frac{\partial P}{\partial y}$.

Il en résulte que P ne dépend bien que de z .

Enfin, en projetant selon $\mathbf{u}_z$, on obtient $0 = -\frac{\partial P}{\partial z} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(\tau r)}{\partial r} \right]$, ce qui conduit bien à $\frac{dP}{dz} = -\left[\frac{1}{r} \frac{d(\tau r)}{dr} \right]$.

21- Dans l'expression $\frac{dP}{dz} = -\left[\frac{1}{r} \frac{d(\tau r)}{dr} \right]$, le membre de gauche ne dépend pas de r ; celui de droite ne dépend pas de z . Comme ils sont égaux, les deux termes de cette égalité correspondent à une constante, que nous noterons α . Il vient ainsi $P(z) = \alpha z + \beta$.

Ainsi, $\Delta P = P_e - P_s = P(0) - P(L) = -\alpha L$. On peut donc écrire $\frac{dP}{dz} = -\frac{\Delta P}{L}$.

En réinjectant ceci dans l'égalité du début de la question, on obtient bien l'égalité de l'énoncé : $\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{r} \frac{d(\tau r)}{dr}$.

22- Intégrons l'équation différentielle précédente : $\frac{d(\tau r)}{dr} = \frac{\Delta P}{L} r$ donne $\tau r = \frac{\Delta P}{L} \frac{r^2}{2} + K$, K étant une nouvelle constante.

Il s'ensuit : $\tau = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2} + \frac{K}{r}$. τ ne devant pas diverger lorsque r tend vers 0, on doit avoir $K = 0$, ce qui permet à nouveau

de retrouver une expression de l'énoncé : $\tau = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2}$.

23- Si $R < R_0$, on a $r < R_0$ (car $r \leq R$). Or, $r < R_0$ équivalent à $\tau < \tau_s$. La loi de comportement de Bingham donne alors

$\dot{\gamma} = 0$, donc $\frac{du}{dr} = 0$. Ce qui entraîne $u = \text{Cte}$. Et puisque $u(R) = 0$, cette constante est nulle, donc $u(r) = 0$. Ainsi, pour $R < R_0$, l'écoulement est bien de vitesse nulle.

Pour avoir un débit non nul, il faut donc que $R \geq R_0$, soit $R \geq \frac{2\tau_s L}{\Delta P}$, ou encore $\Delta P \geq \frac{2\tau_s L}{R}$ $\Delta P_{\min} = \frac{2\tau_s L}{R}$

24- Commençons par $\tau \geq \tau_s$ (c'est-à-dire $r \geq R_0$) :

$$\tau = \tau_s + \eta_p \dot{\gamma} = \tau_s - \eta_p \frac{du}{dr}, \text{ d'où } \frac{du}{dr} = \frac{\tau_s - \frac{r}{2L} \Delta P}{\eta_p}. \text{ On intègre : } u = \frac{\tau_s}{\eta_p} r - \frac{\Delta P}{4L\eta_p} r^2 + K'$$

La condition $u(R) = 0$ permet de déterminer la constante K' , d'où : $u = \frac{\tau_s}{\eta_p} (r - R) - \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (r^2 - R^2)$. En remplaçant τ_s

par $\frac{R_0 \Delta P}{2L}$, il vient $u = \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (-r^2 + R^2 + 2rR_0 - 2RR_0)$, que l'on peut factoriser pour obtenir l'expression de l'énoncé :

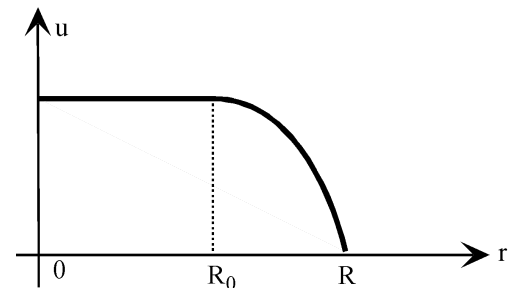
$$u = \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (R + r - 2R_0)(R - r)$$

Etudions à présent le cas $\tau < \tau_s$ (c'est-à-dire $r < R_0$) :

$$\frac{du}{dr} = 0 \text{ donne } u = \text{Cte}. \text{ On raccorde en } R_0, \text{ ce qui donne bien : } u = \frac{\Delta P}{4L\eta_p} (R - R_0)(R - R_0)$$

25- La courbe ci-contre présente le profil des vitesses. L'étude de la dérivée montre qu'il n'y a pas de point anguleux.

On dit que l'écoulement présente une "zone bouchon" car pour $r \leq R_0$, le fluide avance en bloc, comme un bouchon !



III-2 Caractérisation expérimentale d'un fluide de Bingham

26- On intègre par partie : $Q = \int_0^R (u) 2\pi r dr = \left[u \pi r^2 \right]_0^R - \int_0^R (\pi r^2) \frac{du}{dr} dr = \left[u \pi r^2 \right]_0^R + \int_0^R (\pi r^2) \dot{\gamma} dr$. Or le premier terme est nul,

donc on retrouve bien, ici encore, une expression de l'énoncé : $Q = \int_0^R (\pi r^2) \dot{\gamma} dr$.

27- On effectue un changement de variable : $r = \frac{2L}{\Delta P} \tau$, d'où $Q = \int_{\tau(0)}^{\tau(R)} \pi \left(\frac{2L}{\Delta P} \right)^2 \tau^2 \dot{\gamma} \left(\frac{2L}{\Delta P} \right) d\tau = \int_0^{\tau_p} \pi \left(\frac{2L}{\Delta P} \right)^3 \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$.

$$\text{Or, } \frac{2L}{\Delta P} = \frac{R}{\tau_p} . \text{ En remplaçant, on retombe bien sur la formule de Rabinovitch : } \frac{Q}{\pi R^3} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$$

28- Pour un fluide de Bingham, la formule de Rabinovitch donne (du fait que $\dot{\gamma} = 0$ entre 0 et τ_s) : $\frac{U_d}{R} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_{\tau_s}^{\tau_p} \tau^2 \frac{\tau - \tau_s}{\eta_p} d\tau$

$$\text{D'où } \frac{U_d}{R} = \frac{1}{\tau_p^3 \eta_p} \left[\frac{\tau_p^4}{4} - \frac{\tau_s^4}{4} - \frac{\tau_s \tau_p^3}{3} + \frac{\tau_s^4}{3} \right] = \frac{\tau_p}{\eta_p} \left[\frac{1}{4} - \frac{\tau_s}{3\tau_p} + \frac{1}{12} \left(\frac{\tau_s}{\tau_p} \right)^4 \right]$$

$$\text{En négligeant le terme d'ordre 4, cela donne : } \frac{U_d}{R} = \frac{R \Delta P}{2L \eta_p} \left[\frac{1}{4} - \frac{R_0}{3R} \right] = \frac{R}{8L \eta_p} \left[\Delta P - \frac{4 \Delta P R_0}{3R} \right]$$

$$\text{Et en remplaçant } R_0 \text{ par } \frac{2\tau_s L}{\Delta P}, \text{ on trouve bien l'expression de l'énoncé : } \frac{U_d}{R} = \frac{R}{8L \eta_p} [\Delta P - \Delta P_0]$$

29- Pour que l'écoulement se produise, il faut un débit Q positif ou nul, donc U_d aussi, soit $\Delta P \geq \Delta P_0$.

Pour accéder expérimentalement à cet écart minimum de pression, on peut relier un des deux bouts du tuyau (contenant le fluide) à une pompe (ou un compresseur) muni(e) d'un manomètre, et noter à partir de quelle pression le fluide se met à s'écouler.

30- Pour un fluide de Bingham, on devrait avoir $\ln(\Delta P - \Delta P_0) = \ln(U_d / R) + Cte$. Les droites du graphe 5, qui servent de repère, ont une pente de +1. Le modèle est donc grossièrement vérifié, mais il y a tout de même de la dispersion !.

$$31- \ln\left(\frac{U_d}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau\right) = -3 \ln(\tau_p) + \ln\left(\int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau\right) \quad f(\tau_p) = \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$$

Conformément à l'énoncé, on pose donc :

$$\text{On a donc : } \frac{d}{d\tau_p} \left(\ln\left(\frac{U_d}{R}\right) \right) = -\frac{3}{\tau_p} + \frac{1}{f(\tau_p)} \frac{d}{d\tau_p} (f(\tau_p)) = -\frac{3}{\tau_p} + \frac{1}{f(\tau_p)} \tau_p^2 \dot{\gamma}_p$$

En effet, si $f(x) = \int_0^x g(u) du$ et si G est une primitive de g, alors $f(x) = G(x) - G(0)$ et $f'(x) = G'(x) = g(x)$.

$$\text{Ainsi, } \frac{d}{d\tau_p} \left(\ln\left(\frac{U_d}{R}\right) \right) = -\frac{3}{\tau_p} + \frac{\tau_p^2 \dot{\gamma}_p}{\tau_p^3 \frac{U_d}{R}} = \frac{1}{\tau_p} \left(-3 + \frac{\dot{\gamma}_p}{\frac{U_d}{R}} \right) \quad \dot{\gamma}_p = \frac{U_d}{R} \left[3 + \tau_p \frac{d}{d\tau_p} \left(\ln\left(\frac{U_d}{R}\right) \right) \right]$$

$$\text{Et puisque } \frac{d}{d\tau_p} (\ln \tau_p) = \frac{1}{\tau_p}, \quad \frac{\tau_p}{d\tau_p} = \frac{1}{d(\ln \tau_p)}, \quad \dot{\gamma}_p = \frac{U_d}{R} \left[3 + \frac{d}{d(\ln \tau_p)} \left(\ln\left(\frac{U_d}{R}\right) \right) \right], \text{ ce qui est conforme à l'énoncé car}$$

$$\tau_p = \frac{R \Delta P}{2L}$$

32- Pour déterminer $\dot{\gamma}_p$, on peut tracer $\ln\left(\frac{R \Delta P}{2L}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{U_d}{R}\right)$, ce qui doit donner une droite. On en mesure la pente puis on se sert de la formule précédente.