

## 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 ( $\vec{E}_x = \frac{P_a}{2\pi\epsilon_0 x^3} \vec{u}_x$ ) et du moment dipolaire induit ( $\vec{p}_i = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_x$ ), on peut voir que  $\alpha$  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 :  $W_p = -\vec{p}_i \cdot \vec{E}_x = -\alpha \epsilon_0 E_x^2$ , 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  $\vec{p}_a$ ), on serait tenté d'écrire  $\vec{F}_{vdw} = -\vec{\text{grad}} W_p$ , ce qui donne

$\vec{F}_{vdw} = -\frac{3\alpha p_a^2}{2\pi^2 \epsilon_0 x^7} \vec{u}_x$ . Mais en réalité, puisque le moment dipolaire induit n'est pas constant (il dépend du champ  $\vec{E}_x$ , et donc de

l'endroit où il se trouve), on doit écrire :  $\vec{F}_{vdw} = (\vec{p}_i \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{E}_x$ , ce qui donne  $\vec{F}_{vdw} = -\frac{3\alpha p_a^2}{4\pi^2 \epsilon_0 x^7} \vec{u}_x$ .

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

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  $395-140 = 255\text{pm}$ , ce qui correspond bien au rayon donné pour la molécule de  $\text{CO}_2$ . 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  $V' = \frac{NRT}{N_A P} = \frac{8VRT}{a_I^3 N_A P} = 187\text{m}^3$ .

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).

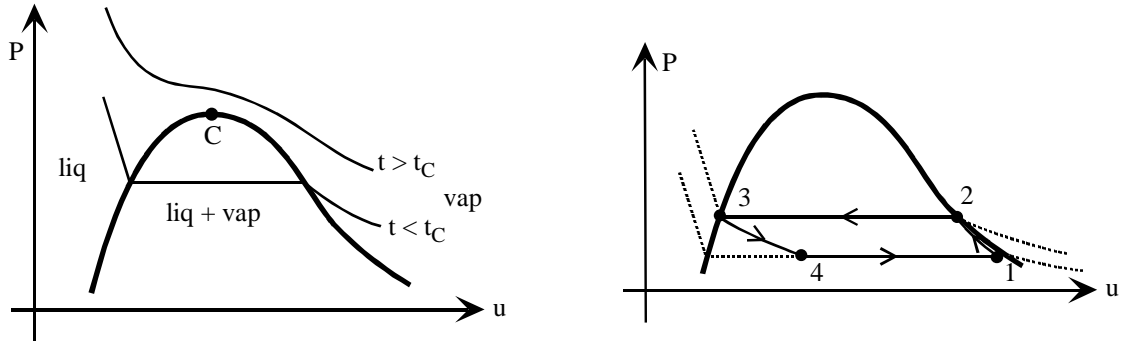
## II- Climatisation

### 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.

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

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  $P_{\text{clim}}$  constante, cela permet donc de fonctionner pendant une durée  $\Delta t$  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  $\Delta t_{\text{nuit}}$  la durée nocturne des heures creuses. L'énergie thermique que le circuit primaire peut extraire du réservoir de stockage pendant les heures creuses est  $Q_1 = D_m \Delta t_{\text{nuit}} q_f$ . Pendant

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

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-  $\dot{\gamma}$ , 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.

$\tau$  est homogène à une pression, donc  $\eta_p$  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  $\text{div}(\vec{\mu}\vec{u}) = 0$ . Le fluide étant incompressible, cela conduit à  $\text{div}(\vec{u}) = 0$  et donc à  $\frac{\partial u}{\partial z} = 0$ . Ainsi,  $u$  n'est fonction que de  $r$ .

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

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

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

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

□ 21- Dans l'expression  $\frac{dP}{dz} = -\left[ \frac{1}{r} \frac{d(r\tau)}{dr} \right]$ , 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  $\alpha$ . 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 :  $\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{r} \frac{d(r\tau)}{dr}$ .

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

Il s'ensuit :  $\tau = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2} + \frac{K}{r}$ .  $\tau$  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,  $r < R_0$  équivaut 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  $r \geq R_0$ ) :

$\tau = \tau_s + \eta_p \dot{\gamma} = \tau_s + \eta_p \frac{du}{dr}$ , d'où  $\frac{du}{dr} = \frac{\tau - \tau_s}{\eta_p}$ . 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  $\tau_s$  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'énoncé :

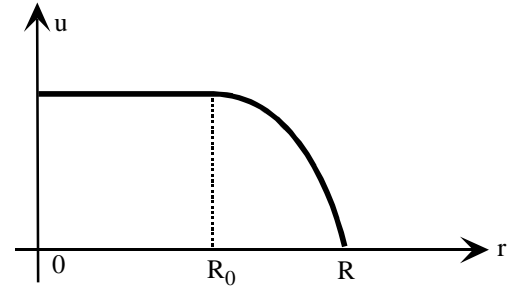
$$u = \frac{\Delta P}{4L\eta_p}(R + r - 2R_0)(R - r).$$

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

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

□ 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 :  $Q = \int_0^R (u) 2\pi r dr = [u \pi r^2]_0^R - \int_0^R (\pi r^2) \frac{du}{dr} dr = [u \pi r^2]_0^R + \int_0^R (\pi r^2) \dot{\gamma} dr$ . 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  $Q = \int_{\tau(0)}^{\tau(R)} \pi \left(\frac{2L}{\Delta P}\right)^2 \tau^2 \dot{\gamma} \left(\frac{2L}{\Delta P}\right) d\tau = \int_0^{\tau_p} \pi \left(\frac{2L}{\Delta P}\right)^3 \tau^2 \dot{\gamma} d\tau$ .

Or,  $\frac{2L}{\Delta P} = \frac{R}{\tau_p}$ . 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  $\tau_s$ ) :  $\frac{U_d}{R} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_{\tau_s}^{\tau_p} \tau^2 \frac{\tau - \tau_s}{\eta_p} d\tau$

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

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

Et en remplaçant  $R_0$  par  $\frac{2\tau_s L}{\Delta P}$ , 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  $\boxed{\Delta P \geq \Delta P_0}$ .

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  $\ln(\Delta P - \Delta P_0) = \ln(U_d / R) + \text{Cte}$ . 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 !

$$\square 31 - \ln\left(\frac{U_d}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau\right) = -3 \ln(\tau_p) + \ln\left(\int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau\right). \text{ Conformément à l'énoncé, on pose donc : } f(\tau_p) = \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau.$$

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

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  $f'(x) = G'(x) = g(x)$ .

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

Et puisque  $\frac{d}{d\tau_p} (\ln \tau_p) = \frac{1}{\tau_p}$ ,  $\frac{\tau_p}{d\tau_p} = \frac{1}{d(\ln \tau_p)}$ ,  $\dot{\gamma}_p = \frac{U_d}{R} \left[ 3 + \frac{d}{d(\ln \tau_p)} \left( \ln\left(\frac{U_d}{R}\right) \right) \right]$ , ce qui est conforme à l'énoncé car  $\tau_p = \frac{R \Delta P}{2L}$ .

$\square 32$ - 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.