

Valeur utile : masse molaire de l'eau :  $\mu_{H_2O}=18 \text{ g/mol}$

Différentielles totales :

$$dU = g_c dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P dV \quad dH = g_c dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

### 1. Théorie (6,5 pts.)

- 1.1. Gaz réel.
  - Un gaz réel, quelles hypothèses respecte-t-il ?
  - Donner l'équation d'état de van der Waals en y indiquant les termes correspondant à l'attraction et à la répulsion entre les molécules.
- 1.2. Transitions de phases.
  - La température du métal, reste-t-elle constante lors de sa fusion dans le four à pression atmosphérique constante sachant que l'on fournit au métal une grande quantité de chaleur ? Donner l'interprétation à l'échelle atomique.
  - Pour diminuer la température de fusion de la glace d'eau, faut-il augmenter ou diminuer sa pression ? Argumenter la réponse à l'aide de la loi de Clapeyron-Clausius en se rappelant que les glaçons d'eau flottent sur la surface de l'eau liquide.
- 1.3. Machine frigorifique et pompe à chaleur.
  - Tracer l'allure du cycle de la machine frigorifique. Rajouter les flèches montrant le sens (horaire ou antihoraire) du cycle.
  - Expliquer brièvement chaque transformation du cycle (ex : 1-2 – compression isotherme du fréon dans le compresseur).
  - Est-il possible de concevoir une pompe à chaleur ayant un rendement thermique supérieur à 100% ? Justifier la réponse en utilisant la définition du rendement et le bilan d'énergie.

### 2. Etude de la sublimation du dioxyde de carbone (6,5 pts.)

Un bloc du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  solide (carboglace) est exposé à l'air atmosphérique et s'évapore progressivement. On donne la température  $T_T$  et la pression  $P_T$  du carboglace au point triple. Sa chaleur massique de sublimation est donnée par  $l = \frac{l_T}{T}$ , avec  $l_T$  – la valeur de  $l$  au point triple.

On suppose que le volume massique  $v'$  de la carboglace sublimant est négligeable devant celui  $v''$  de la vapeur saturante et que la vapeur saturante est un gaz parfait.

- 2.1. Tracer l'allure du diagramme de phase P-T du  $\text{CO}_2$  en y indiquant les phases liquide, solide et gazeuse.

**N'oublier pas de rendre le diagramme Ts rempli !**

- 2.2. Poser l'équation différentielle reliant  $dP/dT$  pour la sublimation en fonction de la pression  $P$ , de la température de sublimation  $T$  et d'autres constantes ( $P_T$ ,  $T_T$ ,  $l_T$ , etc.).
- 2.3. Résoudre cette équation en exprimant la température de la sublimation  $T$  en fonction de la pression  $P$ .

Question bonus : que représente  $dP/dT$  pour la sublimation sur le diagramme P-T du pt. 2.1 ?

### 3. Ca monte vite la pression ! (7 pts.)

On considère une chaudière de volume  $V=10 \text{ m}^3$  remplie d'un mélange « eau liquide bouillant + eau vapeur saturante ». La masse du mélange est  $M=5 \text{ T}$  et la pression est  $P_1=50 \text{ bar}$ .

- 3.1. Trouver le volume massique  $v$  du mélange. En utilisant le diagramme T-s de l'eau à votre disposition trouver approximativement la température  $T_1$  et le titre massique  $x$  en vapeur (trouver  $x$  à deux chiffres après la virgule) dans la chaudière.

Suite à une panne toutes les soupapes de la chaudière restent bloquées et la vapeur d'eau ne s'évacue pas à l'extérieur. La chaudière est chauffée en continu par les produits de combustion du gaz naturel. La température de l'eau monte ainsi jusqu'à  $T_2=400^\circ\text{C}$ .

- 3.2. Tracer sur le diagramme T-s fournir la transformation 1-2 correspondante à l'échauffement de l'eau dans la chaudière. Expliquer comment vous trouver le point 2 sur ce diagramme. Dans quel état (liquide, vapeur sèche, mélange liquide + vapeur ou fluide hypercritique) se trouve l'eau en point 2 ?

- 3.3. Déterminer la pression  $P_2$  à la fin de l'échauffement.
- 3.4. A l'aide du 1<sup>er</sup> principe et de la définition de l'enthalpie trouver l'expression de la chaleur massique  $q$  reçue par le mélange au cours de cet échauffement en fonction de  $h$ ,  $P$ ,  $v$ ,  $i=1,2$ .

- 3.5. A l'aide du diagramme Ts, trouver les enthalpies massiques  $h_1$ ,  $h_2$  et puis calculer la valeur numérique de  $q$ .

On peut trouver cette chaleur de manière alternative. L'état thermodynamique de l'eau est décrit par l'équation de van der Waals et sa capacité thermique molaire à volume constant est supposée constante est égale à  $c_v \approx 90 \text{ J/(mol.K)}$ . A l'aide de  $c_v$

- 3.6. A-partir-du-1<sup>er</sup> principe trouver l'expression pour la chaleur massique  $q$  en fonction de  $c_v$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et éventuellement d'une autre constante. Faire l'application numérique et comparer la valeur avec celle obtenue en pt. 3.5.

# N°1 Théorie

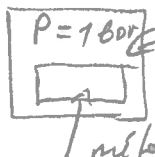
## 1.1. Gaz réel

- hypothèses:  $\rightarrow$  molécules de taille non-négligeable devant la distance les séparant
- $\rightarrow$  interactions entre molécules: attraction à longue portée et répulsion à courte portée
- $\rightarrow$  agitation thermique
- $\rightarrow$  les molécules peuvent se condenser et former un liquide ou un solide.

- Eq. de van der Waals:

$$\left( P + \underbrace{a \frac{z^2}{V^2}}_{\text{attraction}} \right) (V - \underbrace{2b}_{\text{répulsion}}) = 2RT$$

## 1.2. Transitions de phases:

-  four T du métal reste constante car la fusion à P=const se fait automatiquement à T=const.

La chaleur fournie au métal ne fait pas augmenter sa température mais destinée à briser le réseau cristallin du métal.



Clausius - Clapeyron:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{S=Z} = \frac{\lambda}{T (v'' - v')}$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 liq                      sol.

$\lambda \rightarrow$  chaleur massique de fusion  $> 0$

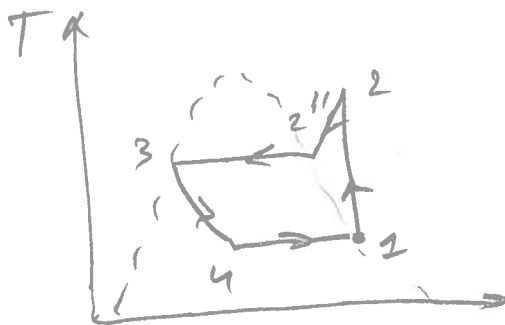
$T > 0$  en K

glacons flottés sur l'eau liquide donc  $v'_{\text{sol}} > v'_{\text{liq}}$

donc  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{S \geq L} < 0 \Rightarrow T_{\text{fusion}} \text{ diminue avec } P.$

Pour diminuer la  $T_{\text{fusion}}$  il faut augmenter  $P$

### 1.3. • Allure du cycle frigo



• Explication du cycle

1-2: compression adiabatique réversible du frigon dans le compresseur ( $S = \text{const}, p = ?$ )

2-3: refroidissement à  $p = \text{const}$  (2-2'') et condensation à  $p = \text{const}, T = \text{const}$

du frigon dans le condenseur. Le frigon cède une chaleur  $q_2$  à l'air ambiant

3-4: détente de Joule-Thomson dans le détendeur ( $q = 0, h = \text{const}$ )

4-1: évaporation à  $p = \text{const}, T = \text{const}$  dans l'évaporateur. Le frigon reçoit une chaleur  $q_1$  des aliments

• la pompe à chaleur a tjrs le rendement thermique  $> 100\%$  :  $\eta_{th} = COPAC = \frac{\text{effet utile}}{\text{effet consommé}} = \frac{q_1}{w}$

Bilan d'énergie : flux entrants = flux sortants  
 $q_2 + w = q_1 \Rightarrow q_1 > w$

donc forcément  $\eta_{th} = COPAC > 1$

## N2. Sublimation de $\text{CO}_2$

2.1.

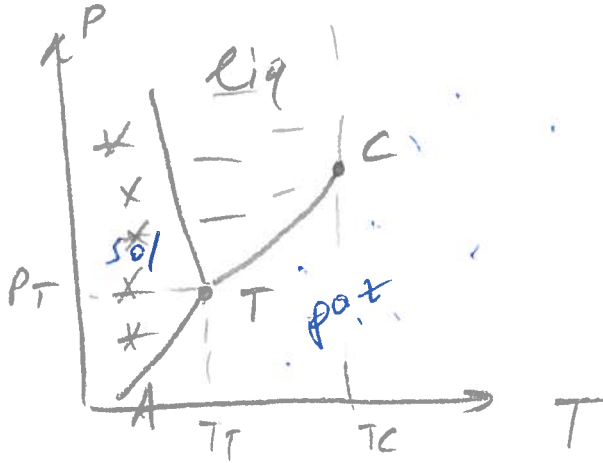


diagramme P-T

2.2.  $\frac{dP}{dT} = f(P, T, \dots)$  ?

Clausius - Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{S \rightleftharpoons G} = \frac{l}{T(v'' - v')} \quad (1)$$

vap    sol

→ chaleur massique de sublimation  $l = \frac{Q_T T}{T} \quad (2)$

→ hypothèse de l'éloigné :  $v' \ll v''$  donc  $v'' - v' \approx v'' \quad (3)$

et vapeur  $\text{CO}_2 \rightarrow$  gaz parfait  $\Rightarrow$

l'éq d'état des gaz pt:  $PV'' = RT \Rightarrow$

$$\Rightarrow V'' = \frac{RT}{P} \quad \text{et} \quad v'' = \frac{V}{n} = \frac{RT}{MP} = \frac{RT}{\mu_{\text{CO}_2} P} \quad (4)$$

$$(2), (3), (4) \rightarrow (1) \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{Q_T T}{T \cdot T \cdot \frac{RT}{\mu_{\text{CO}_2} P}} \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{Q_T T \mu_{\text{CO}_2}}{R} \frac{P}{T^3}} \quad (5)$$

2.3. Résolution de (5):

$$\frac{dP}{P} = \underbrace{\frac{Q_T T \mu_{\text{CO}_2}}{R}}_{\text{const}} \frac{dT}{T^3} \Rightarrow$$

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{R} \int \frac{dT}{T^3} \quad \left( \int x^{-3} dx = \frac{x^{-3+1}}{-3+1} = -\frac{1}{2x^2} \right)$$

$$\Downarrow$$

$$\ln P = -\frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R T^2} + C \quad (6)$$

Condition initiale : à  $T = T_T$   $P = P_T$  (7)

$$17) \rightarrow (6) \Rightarrow \ln P_T = -\frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R T_T^2} + C \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C = \ln P_T + \frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R T_T^2} \quad (8)$$

$$18) \rightarrow (6) \Rightarrow \ln P = -\frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R T^2} + \ln P_T + \frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R T_T^2}$$

$\Downarrow$

$$\underbrace{\ln \frac{P}{P_T}}_{< 0} = -\frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R} \underbrace{\left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_T^2} \right)}_{> 0}$$

$\Downarrow$

$$\ln \frac{P_T}{P} = + \frac{Q_T T_T \mu_{CO_2}}{2 R} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_T^2} \right) \Rightarrow$$

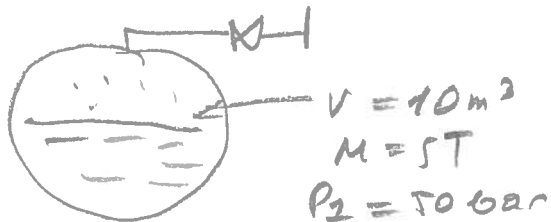
$$\frac{1}{T^2} = \frac{1}{T_T^2} + \frac{2 R}{Q_T T_T \mu_{CO_2}} \cdot \ln \frac{P_T}{P}$$

et

$$T = \left[ \frac{1}{T_T^2} + \frac{2 R}{Q_T T_T \mu_{CO_2}} \ln \frac{P_T}{P} \right]^{-1/2} \quad (9)$$

Bonne :  $\frac{dP}{dT}$  est la pente de la courbe de sublimation AT au point donnée.

N3 Ga monte vite la pression! -5-



3.1.  $v = \frac{V}{M} = \frac{10}{5000} = 0,002 \text{ m}^3/\text{kg}$

pt 1 = intersection  $v = 0,002 \text{ m}^3/\text{kg}$  avec  $P = 50 \text{ bar}$   
 on trouve  $T_1 = 260^\circ\text{C}$   
 $x \approx 0,02$

3.2. soupapes fermées  $\Rightarrow \left. \begin{matrix} V = \text{const} \\ M = \text{const} \end{matrix} \right\} \Rightarrow v = \text{const}$

1-2 à  $v = \text{const}$

pt 2 = intersection  $v = 0,002 \text{ m}^3/\text{kg}$  avec  $T_2 = 400^\circ\text{C}$

en pt 2  $T_2 > T_{\text{critique eau}} \approx 375^\circ\text{C}$  donc l'eau est en état "fluide hypercritique".

3.3. Sur Ts :  $P_2 \approx 400 \text{ bar}$

3.4. 1er principe:

$$\Delta U = w + q$$

remarque : ce n'est pas un système en écoulement donc on n'a pas de travail des forces de pression qui poussent le fluide à travers le canal.

donc  $q = \Delta U - w$

avec  $w = 0$  car rien ne bouge.

$$q = \Delta U$$

d'autre part  $\Delta h = \Delta(U + pV) = \Delta U + v \Delta p$

donc  $\boxed{q = \Delta U = \Delta h - v \Delta p = (h_2 - h_1) - v(p_2 - p_1)}$

3.5. Ts:  $h_2 \approx 1200 \text{ kJ/kg} - 6 -$   
 $h_2 \approx 2000 \text{ kJ/kg}$

$$Q = (2000 - 1200) \cdot 10^3 \text{ J/kg} - 0,002 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot (400 - 50) \cdot 10^5 \text{ Pa} =$$

$$= 800 \cdot 10^3 - 700 \cdot 10^2 = 8 \cdot 10^5 - 0,7 \cdot 10^5 =$$

$$= 7,3 \cdot 10^5 \text{ J/kg.}$$

3.6. Autre méthode pour  $q$ :

à  $V = \text{const}$   $q = \Delta U$

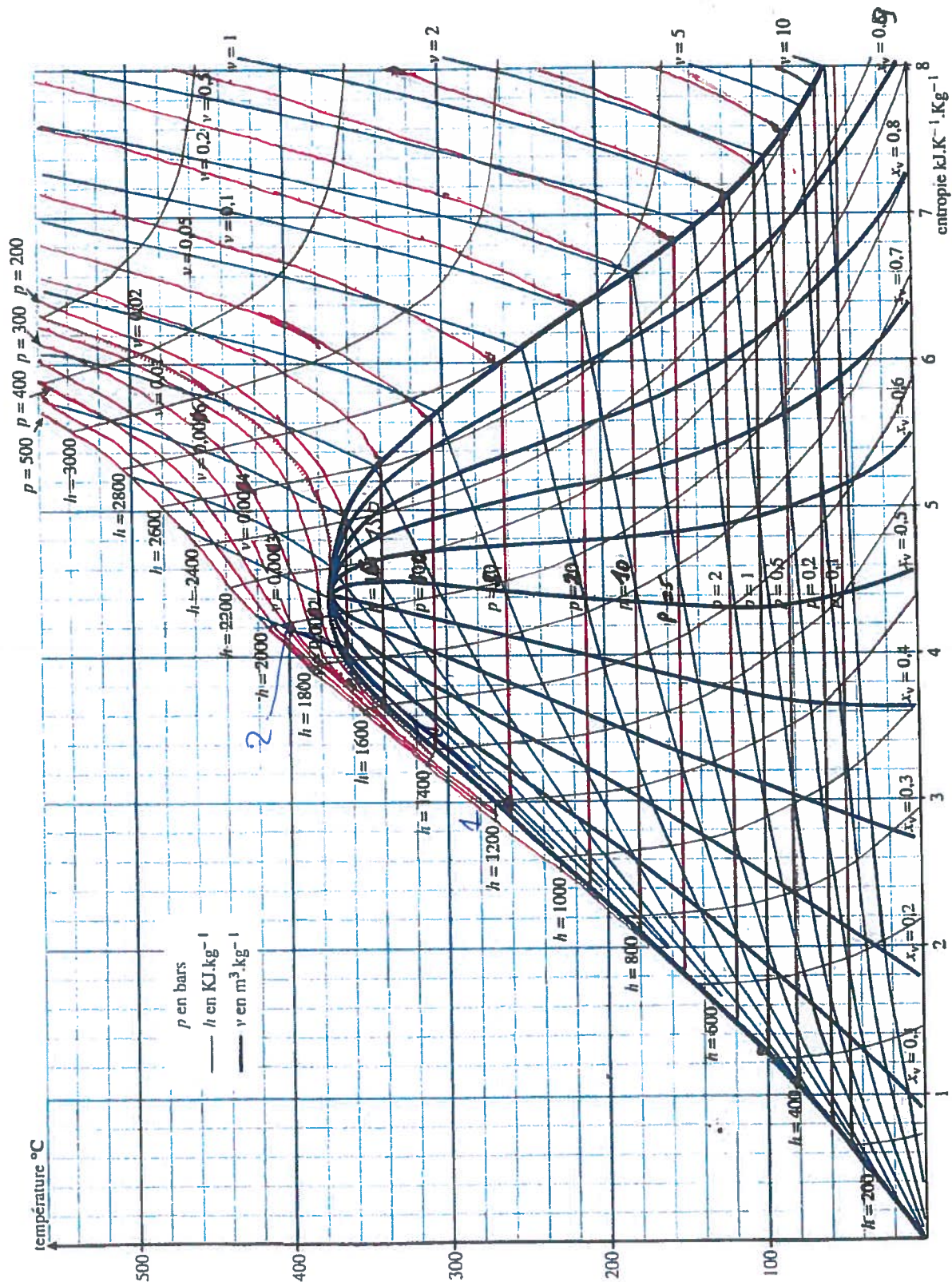
avec  $dU = n C_V dT + \underbrace{f(V) dV}_0 \text{ car } V = \text{const} \Rightarrow$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \stackrel{V \text{ const}}{=} n C_V (T_2 - T_1)$$

et  $\Delta U = \frac{\Delta U}{M} = \frac{n C_V (T_2 - T_1)}{M} = \frac{C_V}{M n_{H_2O}} (T_2 - T_1)$

A.N:  $\Delta U = \frac{90 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot (400 - 260)^\circ \text{C} = 5 \cdot 10^2 \cdot 140$   
 $= 7 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg.}}$





Doc. 19. Diagramme T, s de l'eau.