

Devoir de Synthèse de Thermodynamique

Les 4 parties sont indépendantes. Toutes calculatrices autorisées.
Formulaire autorisé : 1 recto manuscrit (pas de photocopie).

Durée : 3h

Données générales : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $R = \bar{C}_p - \bar{C}_v$, $\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$

I. ETUDE D'UN CORPS PUR : LE DIOXYDE DE CARBONE (~6 PTS)

1. Questions de cours

- 1.1 Sachant que pour le CO_2 , la masse volumique de la phase solide est supérieure à celle de la phase liquide, montrer que la pente de la courbe d'équilibre solide liquide est positive.
- 1.2 Représenter sur une figure les différentes courbes d'équilibre diphasiques, au voisinage proche du point triple, et respectant l'ordre des pentes que l'on justifiera rigoureusement.
- 1.3 En précisant chaque variable utilisée et en justifiant les différentes étapes, établir l'équation de

Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$ et préciser ce qu'elle représente.

2. Equilibre liquide-gaz

- 2.1 En supposant l'enthalpie molaire standard de vaporisation indépendant de la température, $\Delta_{vap}\bar{H} = 16,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ établir l'équation littérale de la courbe d'équilibre liquide-gaz dans un diagramme (P, T) , en précisant bien toutes les hypothèses.
- 2.2 Sachant que pour une température $T_1 = 230 \text{ K}$, la pression de vapeur est $P_1 = 8,72 \times 10^5 \text{ Pa}$, tracer la courbe d'équilibre liquide vapeur sur la figure jointe page 5 en calculant au moins 4 points entre 210 K et le point critique C de température $T_c = 305 \text{ K}$.

3. Equilibre solide-gaz

En supposant l'enthalpie molaire standard de sublimation indépendante de la température, l'équation de la courbe d'équilibre solide-gaz est décrite par : $\ln P = \frac{-3035}{T} + 27.18$ avec P exprimé en Pa. La courbe correspondant à cette équation de cette courbe a été tracée en pointillés sur le diagramme (P, T) sur le graphe joint.

- 3.1 Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation de CO_2 .
- 3.2 Calculer les coordonnées du point triple $T(T_t, P_t)$ et le reporter sur la figure. Tracer en trait fort la courbe de sublimation du CO_2 .

4. Equilibre solide-liquide

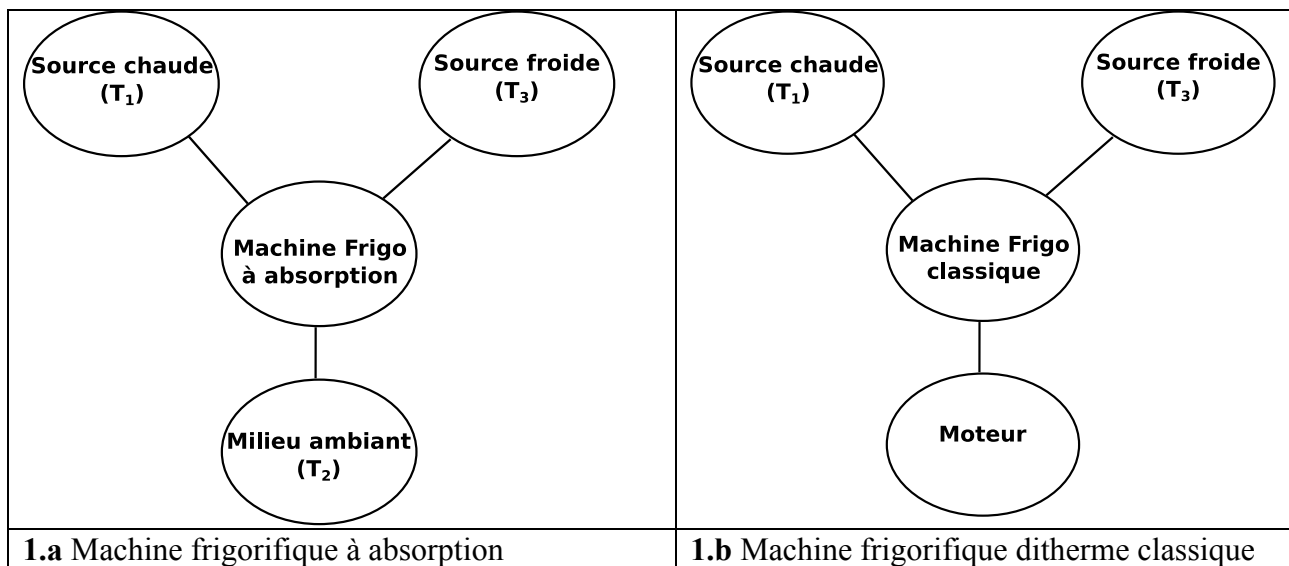
- 4.1 En expliquant la méthode, calculer l'enthalpie molaire standard de fusion de CO_2 en supposant qu'elle est indépendante de la température.
- 4.2 En supposant que les masses volumiques des phases liquides et solides sont indépendantes de la température, avec $\rho_s = 1562 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\rho_l = 1101 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, écrire l'équation de la courbe d'équilibre liquide solide du CO_2 .
- 4.3 En calculant 4 points bien répartis entre T_t et 240 K, tracer la courbe d'équilibre solide-liquide.

II. CLIMATISATION, MACHINE FRIGORIFIQUE TRITHERME (~4 PTS)

On souhaite réguler la température d'un habitacle de voiture. Pour ce faire le constructeur a décidé d'utiliser une machine frigorifique à absorption, permettant d'absorber la chaleur d'une source froide afin de diminuer sa température (cf. schéma 1.a). Ce système est intéressant car il n'échange pas de travail avec le milieu extérieur contrairement à une machine frigorifique classique (cf. schéma 1.b).

La machine frigorifique à absorption fonctionne entre une source chaude à température T_1 , une source froide de température T_3 et avec une source auxiliaire à température T_2 correspondant au milieu ambiant. Les trois sources 1, 2, 3 de températures constantes sont telles que $T_1 > T_2 > T_3$.

Afin de montrer l'intérêt d'une machine frigorifique à absorption, nous nous proposons de la comparer à une machine frigorifique classique, fonctionnant entre une source chaude et une source froide et nécessitant l'apport d'énergie par le biais d'un moteur (cf. schéma 1.b).



Étude de la machine frigorifique à absorption

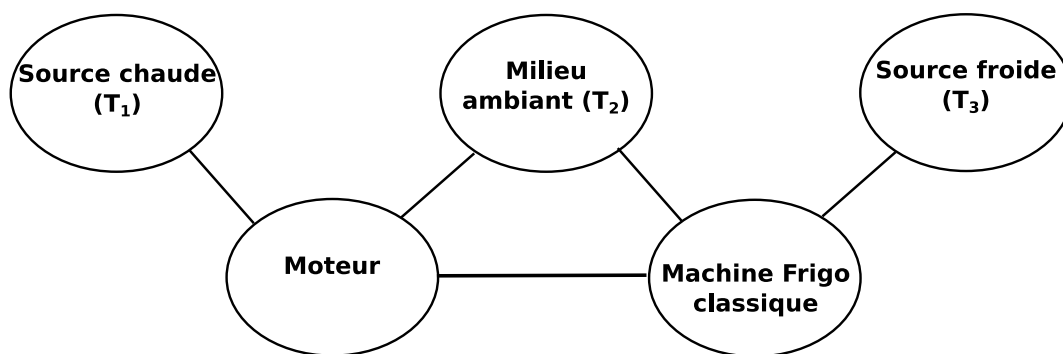
1. A partir des principes de la thermodynamique, établir le sens des échanges de chaleur entre la machine frigorifique à absorption et les deux autres sources en reproduisant le schéma 1.a sur votre copie.
2. Montrer que le COP maximal de cette machine frigorifique à absorption peut être défini par $COP_{abs} = \frac{Q_3}{Q_1}$ où Q_3 et Q_1 sont les quantités de chaleur fournies respectivement par les sources de chaleur de températures T_1 et T_3 .
3. Quelle est, en fonction de T_1 , T_2 et T_3 , la valeur maximale du COP_{abs} ?

Étude de la machine frigorifique ditherme classique

4. Dans le cas d'une machine frigorifique ditherme **classique** en fonctionnement réversible et en vous aidant du schéma précédent (cf. schéma 1.b), démontrer que le COP_{class} peut se mettre sous la forme : $COP_{class} = \frac{T_3}{T_1 - T_3}$ avec T_1 température de la source chaude et T_3 température de la source froide.
Que peut-on dire du COP_{class} de cette machine, s'il fonctionne de façon irréversible?

Synthèse

5. Dans le cas du réfrigérateur :
 - 5.1 Montrer que le COP_{abs} obtenue dans la question 3 peut se mettre sous la forme du produit d'un COP_{moteur} d'un moteur ditherme, par le COP_{class} d'un réfrigérateur ditherme classique.
 - 5.2 Définir les températures des sources de ces deux machines ?
 - 5.3 Que peut-on dire des travaux échangés par ces machines ?



III COMBUSTION DE L'OCTANE C_8H_{18} DANS L'AIR (~3 PTS)

On étudie ici un moteur à combustion interne et plus précisément la phase de combustion du mélange air-carburant. Le mélange gazeux est constitué de 25×10^{-4} mol d'air et de 2×10^{-4} mol d'octane (C_8H_{18}) se trouvant initialement à la température $T_2 = 673$ K. Le gaz subit alors la transformation suivante : une étincelle provoque la combustion isobare, instantanée à T_2 , de l'ensemble du mélange combustible gazeux; cette évolution est si rapide qu'on peut considérer en première approximation la transformation adiabatique.

1. Écrire la réaction de combustion d'une mole d'octane gazeux avec le dioxygène de l'air pour former CO_2 (g) et H_2O (g).
2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298K.
3. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de cette réaction à T_2 .
4. Faire le bilan des espèces présentes en début et en fin de combustion.
5. En déduire la température T_3 en fin de réaction.

Données : Composition molaire de l'air : O_2 (20 %), N_2 (80 %).

298 K	H_2O (g)	C_8H_{18} (g)	CO_2 (g)	O_2 (g)	N_2 (g)
$\Delta_f H_{298K}^0$ (kJ.mol $^{-1}$)	-242	-208,7	-394		
S_{298K}^0 (J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$)	188,8	467,1	213,8	205,2	191,6
C_p^0 (J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$)	33,6	192,4	37,1	29,4	29,1

Les capacités thermiques molaires à pression constante seront considérées indépendantes de la température.

IV. MOTEUR A ESSENCE : CYCLE DE BEAU DE ROCHAS (~7 pts)

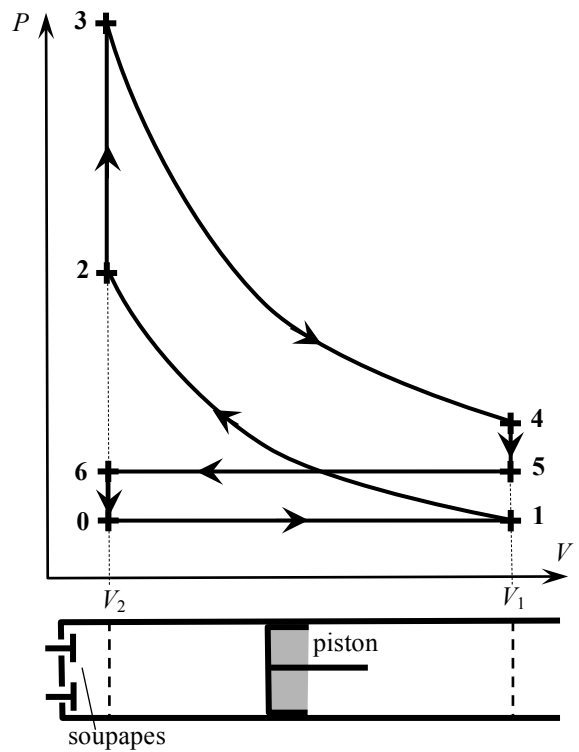
Dans un moteur thermique, un piston se déplace dans un cylindre entre deux positions extrêmes définissant les volumes maximum V_1 et minimum V_2 , sachant que le volume balayé est appelé cylindrée $Cyl = V_1 - V_2$. La régulation de la puissance d'un moteur à allumage commandé est effectuée en diminuant la pression et la quantité de mélange introduit dans le cylindre au moyen d'une vanne.

Afin de faciliter le problème, le moteur est supposé constitué d'un seul cylindre. Le fonctionnement d'un moteur thermique quatre temps à allumage commandé, à admission partielle, peut se schématiser, dans un diagramme PV, par le cycle page suivante.

Notations :

- P_1 et T_1 sont respectivement pression et température du gaz aspiré dans le cylindre.
- P_5 est la pression d'échappement.
- $\epsilon = \frac{V_1}{V_2}$ appelé rapport volumétrique de compression
- $\lambda = \frac{P_3}{P_2}$
- $\beta = \frac{P_5}{P_1}$

- 0→1 : soupape d'admission ouverte: admission, à pression constante, du mélange dans le cylindre (soupape d'échappement fermée) ;
- 1→2 : fermeture de cette soupape : compression adiabatique ;
- 2→3: allumage et combustion stœchiométrique instantanée apport de chaleur isochore ;
- 3→4 : détente adiabatique ;
- 4→5 : ouverture de la soupape d'échappement : refroidissement à volume constant ;
- 5→6 : balayage, à pression constante, du cylindre (le gaz d'échappement est repoussé vers l'extérieur lors de la remontée du piston) ;
- 6→0 : fermeture de la soupape d'échappement : évolution des gaz résiduels supposée isochore (hypothèse simplificatrice).



Hypothèses :

- Tous les fluides gazeux (un mélange d'air, de carburant ou des produits de combustion) seront assimilés à de l'air, supposé se comporter comme un **gaz parfait** défini par sa capacité thermique molaire à pression constante, notée \bar{C}_p , et par sa capacité thermique molaire à volume constant, notée \bar{C}_v .
- Toutes les évolutions sont supposées **réversibles**.
- On raisonnera pour **une mole de gaz** située dans le cylindre (entre la fermeture et l'ouverture des soupapes évolution 1 → 2 → 3 → 4).
- Les énergies cinétiques et potentielles seront négligées.

Étude des différentes évolutions

1. Exprimer littéralement les températures T_2, T_3, T_4 et les pressions P_2, P_3, P_4 en fonction de $T_1, P_1, \epsilon, \gamma$ et λ .
2. Donner l'expression littérale des travaux molaires (W_{1-2}, W_{2-3} et W_{3-4}) et des quantités de chaleur molaire (Q_{1-2}, Q_{2-3} et Q_{3-4}) échangés lors de ces trois évolutions. Ces quantités seront exprimées en fonction de $T_1, \bar{C}_v, \epsilon, \gamma$ et λ .
3. A partir des données numériques calculer T_2, T_3, T_4, P_2, P_3 et P_4 .
Application numérique : $T_1 = 293 \text{ K}, P_5 = 1 \text{ bar}$ (donc $P_1 = 0,5 \text{ bar}$) ; $\epsilon = 8, \gamma = 1,4; \lambda = 6,4$
 $\bar{c}_v = 20,8 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- 4.1 Exprimer littéralement les travaux molaires W_{0-1} et W_{5-6} en fonction de $T_1, \bar{C}_v, \epsilon, \gamma$ et β
- 4.2 Préciser la valeur numérique des travaux lors des évolutions 4 → 5 et 6 → 0.

Étude globale du cycle

5. On montre que le travail vaut : $W = \bar{C}_v T_1 [(\epsilon^{\gamma-1} - 1)(1 - \lambda) + (\gamma - 1)(1 - \beta)(\epsilon^{-1} - 1)]$
- 5.1 En utilisant la question précédente en déduire l'expression littérale du COP noté COP_{th} en fonction de $\epsilon, \gamma, \lambda$ et β .
- 5.2 Application numérique : $\beta = 2, \epsilon = 8, \gamma = 1,4$ et $\lambda = 6,4$

Étude du cas particulier du cycle atmosphérique Beau de Rochas.

Ce cycle est obtenu lorsque la pression d'admission est égale à la pression d'échappement : c'est-à-dire pour $\beta = 1$.

- 6.1 Donner l'expression littérale du COP noté $COP_{th,BdR}$ en fonction de ϵ et γ .
- 6.2 Application numérique : $\epsilon = 8, \gamma = 1,4$.

Graphique à rendre impérativement avec la copie

NOM :PRENOM :GROUPE :

