

DEVOIR EN TEMPS LIBRE

THERMODYNAMIQUE

Exercice 1

L'ammoniac NH_3 est un des composés les plus synthétisés au monde. Outre ses propriétés de réfrigérant, il sert à la synthèse de nombreux autres composés dont ceux de fort tonnage, utilisés comme engrais. Ce gaz incolore est irritant, il possède une odeur piquante, il brûle les yeux et les poumons. Sa masse molaire est de $17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On s'intéresse à son stockage dans une usine chimique, dans une citerne de 40 m^3 ne contenant que de l'ammoniac pur (pas d'air).

La masse volumique du liquide et la pression de vapeur saturante sont tabulées pour différentes températures dans les tables thermodynamiques.

On modélise l'ammoniac en phase gazeuse par un gaz parfait.

1. Exprimer les volumes massiques v_L et v_G des phases liquide et gaz de l'ammoniac dans un mélange diphasé en fonction des données. Les calculer numériquement pour une température de 20°C .
2. Le point critique de l'ammoniac se trouve à 132°C et $1,13 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Expliquer pourquoi il s'agit de la dernière ligne des tables données.
3. Expliquer pourquoi stocker un fluide dans de bonnes conditions de sécurité demande que le volume massique du fluide transporté soit supérieur au volume critique. On pourra s'appuyer sur le schéma d'un diagramme de Clapeyron.
4. En déduire la masse maximale d'ammoniac qui peut être stockée dans la citerne.
5. À partir de quelle masse l'ammoniac dans la citerne se trouve-t-il uniquement sous forme gazeuse ?
6. Une masse $m = 2,0 \cdot 10^3 \text{ kg}$ d'ammoniac se trouve dans la citerne. En déduire la masse de liquide.

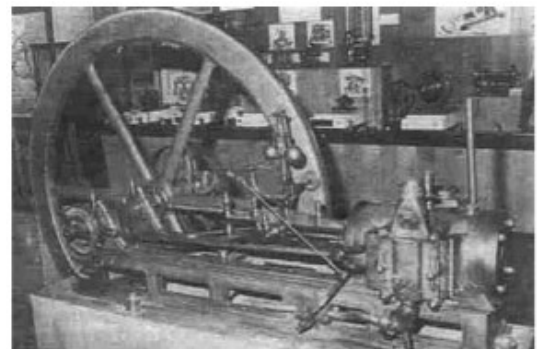
T (K)	T (°C)	$\rho \text{ (kmol}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3})$	T (K)	T (°C)	$\rho \text{ (kmol}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3})$
195,41	-77,74	43,141	0,73473	307,54	34,39	34,49481	0,58748
209,43	-63,72	42,18814	0,71851	314,55	41,4	33,8376	0,57629
216,43	-56,72	41,7018	0,71022	321,55	48,4	33,15699	0,5647
223,44	-49,71	41,20831	0,70182	328,56	55,41	32,44971	0,55265
230,45	-42,7	40,70721	0,69328	335,57	62,42	31,71174	0,54008
237,46	-35,69	40,19801	0,68461	342,58	69,43	30,93791	0,5269
244,47	-28,68	39,68014	0,67579	349,59	76,44	30,12154	0,513
251,47	-21,68	39,153	0,66681	356,59	83,44	29,25362	0,49822
258,48	-14,67	38,61587	0,65767	363,6	90,45	28,32158	0,48234
265,49	-7,66	38,06799	0,64834	370,61	97,46	27,30699	0,46507
272,5	-0,65	37,50846	0,63881	377,62	104,47	26,18088	0,44589
279,51	6,36	36,93628	0,62906	384,63	111,48	24,89312	0,42395
286,51	13,36	36,35028	0,61908	391,63	118,48	23,34202	0,39754
293,52	20,37	35,74912	0,60884	398,64	125,49	21,24885	0,36189
300,53	27,38	35,13125	0,59832	405,65	132,5	13,907	0,23685

T (K)	T (°C)	P (Pa)	T (K)	T (°C)	P (Pa)
195,41	-77,74	6,1111E3	307,54	34,39	1 322 221,61
209,43	-63,72	17 225,55	314,55	41,4	1 610 560,61
216,43	-56,72	27 298,34	321,55	48,4	1 944 234,67
223,44	-49,71	41 852,22	328,56	55,41	2 327 667,42
230,45	-42,7	62 285,62	335,57	62,42	2 765 465,61
237,46	-35,69	90 246,28	342,58	69,43	3 262 426,07
244,47	-28,68	127 635,87	349,59	76,44	3 823 545,68
251,47	-21,68	176 609,76	356,59	83,44	4 454 034,23
258,48	-14,67	239 572,65	363,6	90,45	5 159 330,12
265,49	-7,66	319 171,03	370,61	97,46	5 945 118,79
272,5	-0,65	418 283,57	377,62	104,47	6 817 353,85
279,51	6,36	540 010,31	384,63	111,48	7 782 280,7
286,51	13,36	687 661,77	391,63	118,48	8 846 462,79
293,52	20,37	864 748,68	398,64	125,49	10 016 810,23
300,53	27,38	1 074 973,12	405,65	132,5	1,1301E7

Exercice 2

Cycle de Lenoir

Le cycle de Lenoir est un modèle idéalisé de cycle moteur à deux temps, introduit par Lenoir en 1860 pour décrire le fonctionnement du moteur à gaz qu'il avait mis au point l'année précédente. On raisonne sur l'air présent dans la chambre de combustion du moteur, modélisé par un gaz parfait. Après une phase d'admission d'air dans la chambre de combustion et le processus d'inflammation, l'air dans la chambre est caractérisé par $T_1 = 100^\circ\text{C}$, $V_1 = 14 \text{ L}$ et $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. À partir de cet état 1,



l'air constitue un système fermé de quantité de matière n_0 . Le cycle qu'il subit se compose des étapes suivantes :

- 1 \rightarrow 2 : explosion isochore jusqu'à la pression P_2 ;
- 2 \rightarrow 3 : détente isotherme jusqu'à un volume $V_3 = 2V_1$;
- 3 \rightarrow 1 : compression isobare jusqu'à revenir au volume initial.

Les gaz brûlés sont ensuite évacués hors de la chambre de combustion, et un nouveau cycle démarre.

1. On cherche à représenter le cycle dans le diagramme de Watt (P, V). Pour pouvoir définir les grandeurs d'état tout au long des transformations, on raisonne sur des transformations quasi-statique.

1.a. Déterminer l'équation d'une isotherme quasi-statique d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt.

1.b. En déduire la représentation du cycle.

2. Déterminer la température $T_2 = T_3$ à laquelle a lieu la détente. En déduire la pression maximale atteinte P_2 .

3. Calculer le travail total fourni par le moteur au cours du cycle.

4. Justifier sans calcul qu'entre le début et la fin du cycle $\Delta U = 0$ J. En déduire le transfert thermique reçu par le système. Quelle est la source de ce transfert ?

Remarque finale : un défaut majeur de ce modèle de cycle est la modélisation de la deuxième étape. Considérer la détente isotherme n'est pas l'hypothèse la plus pertinente, une modélisation adiabatique est plus conforme à la réalité.

Exercice 3

Un sportif, grand adepte de la randonnée, part faire un trek en Alaska. Un jour où les conditions météo sont particulièrement défavorables, transi par le froid, il décide d'utiliser pour se réchauffer une bouillote « magique ». Il sort de son sac une pochette remplie d'une solution d'acétate de sodium trihydraté, et tord une plaquette métallique à l'intérieur de cette dernière.

La solution se solidifie quasi-instantanément, ce qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur permettant à notre sportif de se réchauffer les mains et le visage.

On donne les caractéristiques physiques de l'acétate de sodium trihydraté :

- température de fusion sous pression atmosphérique : $T_f = 58^\circ\text{C}$;
- enthalpie massique de fusion à T_f : $L_f(T_f) = 242,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$;
- capacité thermique massique du solide : $c_s = 3,31 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
- capacité thermique massique du liquide : $c_L = 3,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

1. Le fait que la solution soit liquide à la température extérieure $T_0 = -10^\circ\text{C} < T_f$ est appelé phénomène de surfusion. L'état obtenu peut-il être qualifié de stable ? métastable ?

2. Que se passe-t-il lorsque le sportif tord la plaquette métallique ?

3. En imaginant deux chemins différents permettant, pour une masse unité d'acétate de sodium, de passer du liquide à T_0 au solide à T_f sous la pression atmosphérique, déterminer l'enthalpie massique de fusion à T_0 .

4. Sachant qu'on obtient juste après la torsion de la plaquette un mélange liquide-solide sous la pression atmosphérique, déterminer la température de ce mélange et la fraction x de solide dans ce mélange, en fonction de c_L , $L_f(T_f)$, T_0 et T_f . Du fait de sa rapidité on pourra supposer la transformation adiabatique monobare.

5. En-dessous de quelle température extérieure T_e toute la masse de solution se solidifie-t-elle ?