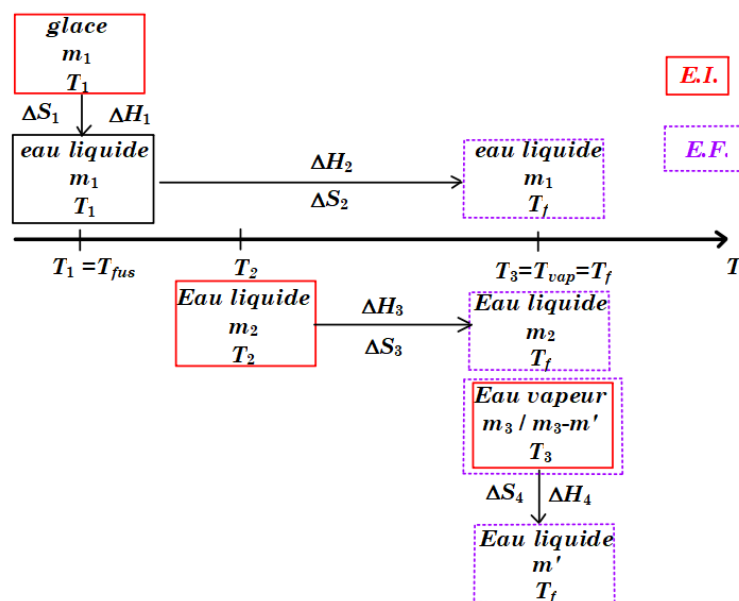


CORRIGÉ DU DEVOIR À LA MAISON 15

Exercice 1 – Mélange d'eau sous trois phases

1. État final envisagé : équilibre liquide – vapeur à $T_f = T_{vap} = 373 \text{ K}$, inconnue :
 masse de vapeur qui se liquéfie : $m' = xm_3$ avec $0 < x < 1$
 Système composé de 3 sous-systèmes : glace, eau liquide, vapeur



- Transformations monobares, enthalpie extensive, parois calorifugées :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = Q = 0$$

- Pour la glace : fusion du solide : $\Delta H_1 = m_1 \Delta_{fus} h$ puis chauffage de l'eau liquide :

$$\Delta H_2 = m_1 c_e (T_f - T_1)$$

- Pour l'eau liquide : chauffage de l'eau liquide : $\Delta H_3 = m_2 c_e (T_f - T_2)$

- Pour la vapeur : liquéfaction d'une masse $m' = xm_3$ de vapeur :

$$\Delta H_4 = m' \Delta_{liq} h = -m' \Delta_{vap} h = -xm_3 \Delta_{vap} h$$

- Pour le système complet :

$$\Delta H = m_1 \Delta_{fus} h + m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2) - xm_3 \Delta_{vap} h = 0$$

$$x = \frac{m_1 \Delta_{fus} h + m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2)}{m_3 \Delta_{vap} h} = 0,791$$

$0 < x < 1$: hypothèse validée

- État final :

Masse de liquide : $m_{liq} = m_1 + m_2 + xm_3 = 459 \text{ g}$

Masse de vapeur : $m_{vap} = m_3 - xm_3 = 20,9 \text{ g}$

Température : $T_f = T_{vap} = 373 \text{ K}$

➤ **Complément** : 3 hypothèses étaient envisageables :

- Hypothèse 1 : tout est liquide et $T_{fus} < T_f < T_{vap}$
- Hypothèse 2 : équilibre solide – liquide et $T_f = T_{fus} = 273 \text{ K}$
- Hypothèse 3 : équilibre liquide – vapeur et $T_f = T_{vap} = 373 \text{ K}$

D'après les valeurs des enthalpies massiques de changement d'état, cela coûte moins d'énergie de faire fondre 1 g d'eau solide que de vaporiser 1g d'eau liquide. On peut supposer que toute la glace a fondu, grâce à la liquéfaction d'une partie de la vapeur. Par ailleurs, la liquéfaction d'1 g de vapeur permet de faire subir une variation de température de 80 °C à 6 g d'eau liquide, passant ainsi de 20 °C à 100 °C ($\frac{2250}{4,18} \frac{1}{80} = 6,7$). Au vu des masses en présence, il était

donc raisonnable d'envisager la 3^{ème} hypothèse.

2. Entropie extensive : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$

Parois calorifugées : $Q = 0$ donc $S^{éch} = 0$

Entropie créée : $S^{cr} = \Delta S - S^{éch} = \Delta S$

➤ Pour la glace : fusion du solide : $\Delta S_1 = m_1 \frac{\Delta_{fus} h}{T_{fus}}$ puis chauffage de l'eau liquide :

$$\Delta S_2 = m_1 c_e \ln \frac{T_f}{T_1}$$

➤ Pour l'eau liquide : chauffage de l'eau liquide : $\Delta S_3 = m_2 c_e \ln \frac{T_f}{T_2}$

➤ Pour la vapeur : liquéfaction d'une masse $m' = xm_3$ de vapeur :

$$\Delta S_4 = -m' \frac{\Delta_{vap} h}{T_3} = -xm_3 \frac{\Delta_{vap} h}{T_3}$$

➤ Pour le système complet :

$$\Delta S = S^{cr} = m_1 \frac{\Delta_{fus} h}{T_{fus}} + m_1 c_e \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_e \ln \frac{T_f}{T_2} - xm_3 \frac{\Delta_{vap} h}{T_3} = 91,4 \text{ J.K}^{-1}$$

$S^{cr} > 0$: transformation irréversible : évolution spontanée due à la non-uniformité de la température.

Exercice 2 – États de l'éther

1. Masse d'éther liquide : $m = \rho_{liquide} V_0 = 36 \text{ g}$.

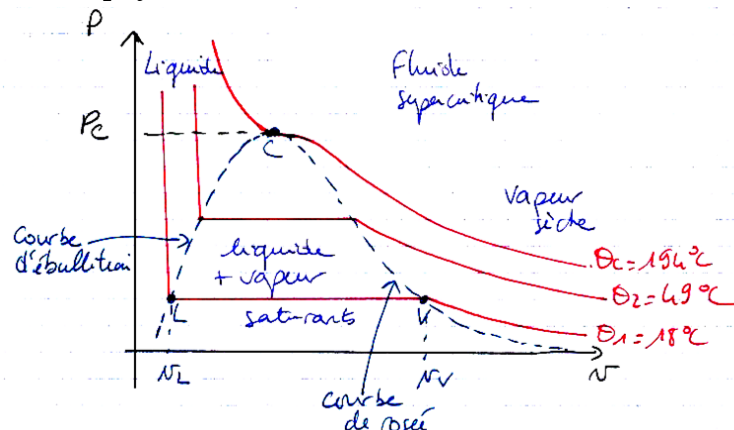
Quantité de matière : $n = \frac{m}{M} = 0,48 \text{ mol}$

2. Le volume massique du liquide (point L d'ébullition) : $v_L = \frac{1}{\rho_{liquide}} = 1,40 \text{ L.kg}^{-1}$

- Pour le volume massique de la vapeur saturante (point V de rosée), on utilise le modèle du gaz parfait soit $P_{sat}(T)V = nRT = \frac{m}{M}RT$

$$v_V = \frac{V}{m} = \frac{RT}{MP_{sat}(T)} = 0,600 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 600 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3. Diagramme de Clapeyron avec le réseau d'isothermes d'Andrews :



4. D'après le diagramme de Clapeyron massique, le corps pur est dans un état d'équilibre diphasé liquide – vapeur pour un volume massique v tel que $v_L < v < v_V$. En multipliant cette inégalité par la masse m :

$$mv_L < mv = V < mv_V$$

$$50,0 \text{ mL} < V < 21,5 \text{ L}$$

5. Pour un volume $V = 5,50 \text{ L}$ et une masse $m = 35,8 \text{ g}$, le volume massique est

$$v = \frac{V}{m} = 154 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}. \text{ Le système est bien un mélange liquide – vapeur.}$$

- Titre massique en vapeur : $x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = 0,255$. Il y a 25,5% de vapeur.

- Composition du système : masse de vapeur : $m_V = x_V m = 9,13 \text{ g}$ et masse de liquide : $m_L = (1 - x_V) m = 26,7 \text{ g}$

6. Méthode 1 : avec les volumes massiques

À 49°C, le volume massique du liquide est $v_L = \frac{1}{\rho_{liquide}} = 1,47 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$

Le volume massique de la vapeur saturante est $v_V = \frac{RT}{MP_{sat}(T)} = 219 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$

Le volume massique est toujours $v = \frac{V}{m} = 154 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ tel que $v_L < v < v_V$: le système reste un mélange liquide – vapeur.

Titre massique en vapeur : $x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = 0,701$. Il y a 70,1% de vapeur.

- Méthode 2 : Hypothèse : tout est vapeur sèche

$$P = \frac{nRT}{V} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,3 \text{ bar} > P_{sat}(49^\circ\text{C}) = 1,65 \text{ bar}$$

Hypothèse fautive (P_{sat} est la pression maximale d'existence de la vapeur sèche) donc équilibre diphasé (retour à la méthode 1)

7. Pour un volume $V' = 10,0 \text{ L}$ et une masse $m = 35,8 \text{ g}$, le volume massique est

$$v = \frac{V'}{m} = 279 \text{ L.kg}^{-1}.$$

- À 18°C , comme $v_L < v < v_V$, le système est bien un mélange liquide – vapeur et

le titre massique en vapeur est : $x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = 0,464$. Il y a 46,4% de vapeur.

Composition du système : masse de vapeur : $m_V = x_V m = 16,6 \text{ g}$ et masse de liquide : $m_L = (1 - x_V) m = 19,2 \text{ g}$

- À 49°C , comme $v > v_V = 219 \text{ L.kg}^{-1}$, l'éther est sous forme gazeuse uniquement (vapeur sèche). La pression P' du système est obtenue avec l'équation d'état des gaz parfaits : $P' = \frac{nRT}{V'} = \frac{mRT}{MV'} = 1,29 \text{ bar}$. On vérifie bien que $P' < P_{sat}(49^\circ\text{C})$, ce qui confirme l'état physique du corps pur : vapeur sèche.

Exercice 3 – Cycle de Lenoir

1. Transformation A→B : compression isochore

1^{er} principe : $\Delta U_{AB} = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}$

1^{ère} loi de Joule $\Delta U_{AB} = C_V (T_B - T_A) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$

$$Q_{A \rightarrow B} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

- Transformation B→C : détente adiabatique réversible : $Q_{B \rightarrow C} = 0$

- Transformation C→A : compression isobare

1^{er} principe : $\Delta H_{CA} = Q_{C \rightarrow A}$

2^{ème} loi de Joule $\Delta H_{CA} = C_P (T_A - T_C) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_A - T_C)$ et $Q_{C \rightarrow A} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_A - T_C)$

2. Rendement $\eta = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine (coûteuse)}} = -\frac{W}{Q_C} > 0$

Q_C représente la chaleur reçue par le moteur au cours de la compression isochore AB : $Q_C = Q_{A \rightarrow B} > 0$. La source chaude est à la température T_B .

3. 1^{er} principe pour le fluide sur un cycle :

$$\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0 \Leftrightarrow W + Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow A} = 0 \text{ soit : } -W = Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow A}$$

- Expression du rendement : $\eta = -\frac{W}{Q_C} = \frac{Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow A}}{Q_{A \rightarrow B}} \Leftrightarrow \eta = 1 + \frac{Q_{C \rightarrow A}}{Q_{A \rightarrow B}}$

➤ En fonction des températures : $\eta = 1 + \frac{\frac{\gamma n R}{\gamma - 1}(T_A - T_C)}{\frac{n R}{\gamma - 1}(T_B - T_A)} \Leftrightarrow \boxed{\eta = 1 + \frac{\gamma(T_A - T_C)}{T_B - T_A}}$

4. Conservation de la matière entre A et B et équation des GP :

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{P_B V_B}{RT_B} \text{ et } V_A = V_B \text{ d'où } \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \Leftrightarrow T_B = T_A \frac{P_B}{P_A} \Leftrightarrow \boxed{T_B = a T_A}$$

➤ B → C : transformation adiabatique réversible d'un GP : loi de Laplace :

$$P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_C^{1-\gamma} T_C^\gamma \text{ et } P_C = P_A \text{ d'où } P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_A^{1-\gamma} T_C^\gamma \Leftrightarrow T_C^\gamma = T_B^\gamma \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{1-\gamma}$$

$$T_C = T_B \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Leftrightarrow T_C = T_B a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Leftrightarrow T_C = T_B a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Leftrightarrow T_C = a T_A a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Leftrightarrow \boxed{T_C = a^{\frac{1}{\gamma}} T_A}$$

➤ Expression du rendement : $\eta = 1 + \frac{\gamma \left(1 - a^{\frac{1}{\gamma}} \right) T_A}{(a - 1) T_A}$ soit $\boxed{\eta = 1 + \gamma \frac{1 - a^{\frac{1}{\gamma}}}{a - 1} = 1 - \gamma \frac{a^{\frac{1}{\gamma}} - 1}{a - 1}}$

5. Application numérique : $\boxed{\eta = 0,25}$

6. Transformation A → B : compression isochore

$$\Delta S_{AB} = C_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \Leftrightarrow \boxed{\Delta S_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(a)}$$

➤ Transformation B → C : détente adiabatique réversible :

$$\boxed{\Delta S_{BC} = S_{B \rightarrow C}^{éch} + S_{B \rightarrow C}^{cr} = 0}$$

➤ Transformation C → A : compression isobare :

$$\Delta S_{CA} = C_P \ln \left(\frac{T_A}{T_C} \right) - nR \ln \left(\frac{P_A}{P_C} \right) = C_P \ln \left(\frac{T_A}{T_C} \right) = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{1}{a^{\frac{1}{\gamma}}} \right) = -\frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \left(a^{\frac{1}{\gamma}} \right)$$

$$\boxed{\Delta S_{CA} = -\frac{nR}{\gamma - 1} \ln(a)}$$

➤ Variation d'entropie sur le cycle :

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(a) - \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(a) \text{ soit } \boxed{\Delta S_{cycle} = 0}$$

➤ Commentaire : L'entropie est une fonction d'état et sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Sur un cycle, l'état final est identique à l'état initial donc $\boxed{\Delta S_{cycle} = 0}$

7. 2nd principe : $\Delta S_{cycle} = S_{cycle}^{éch} + S_{cycle}^{cr} = 0 \Leftrightarrow S_{cycle}^{cr} = -S_{cycle}^{éch} = -S_{A \rightarrow B}^{éch} - S_{B \rightarrow C}^{éch} - S_{C \rightarrow A}^{éch}$

➤ Transformation A → B : compression isochore ; l'air est en contact avec la source chaude à la température $T_B = a T_A = 5,0 T_A > T_A$ (on vérifie également que

$$T_B > T_C = a^{\frac{1}{\gamma}} T_A = 3,2 T_A) :$$

$$S_{A \rightarrow B}^{éch} = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_B} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_B - T_A}{T_B} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{1}{a} \right)$$

- Transformation B→C : détente adiabatique réversible : $S_{B \rightarrow C}^{éch} = 0$
- Transformation C→A : compression isobare ; l'air est en contact avec la source froide à la température T_A :

$$S_{C \rightarrow A}^{éch} = \frac{Q_{C \rightarrow A}}{T_A} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_A - T_C}{T_A} \right) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \left(1 - a^{\frac{1}{\gamma}} \right)$$

- Entropie créée sur le cycle : $S_{cycle}^{cr} = -\frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{1}{a} \right) - \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \left(1 - a^{\frac{1}{\gamma}} \right)$

$$S_{cycle}^{cr} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{a} - 1 - \gamma \left(1 - a^{\frac{1}{\gamma}} \right) \right) = 46 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

Le cycle est décrit de façon irréversible, du fait de la non uniformité des températures lors des transformations isochore et isobare.