EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE
Durée : 2 heures

Les documents et les téléphones portables ne sont pas autorisés. Les calculatrices sont autorisées. Barème approximatif : Premier problème 10 points ; deuxième problème 10 points. Les deux problèmes sont indépendants.

1 Étude du mercure liquide.

Cet exercice a pour but l'étude du mercure liquide, **pour lequel la loi des gaz parfait n'est évidemment pas valable**. On pourra utiliser les rappels figurant en fin d'énoncé. Le mercure liquide a une capacité thermique molaire à pression constante $\mathcal{C}_P = 28,2$ J.mol^{-1}.K^{-1}, un coefficient de dilatation isobare $\alpha = 15 \times 10^{-5}$ K^{-1} et une compressibilité isotherme $\chi_T = 38 \times 10^{-12}$ Pa^{-1}. Ces quantités sont supposées constantes.

1/ Étude des capacités thermiques.

(a) Donner la relation entre les coefficients α, β et χ_T qui découle de l'existence d'une équation d'état (inconnue). On pourra utiliser la relation de chaîne sans démonstration.

(b) Soient $\mathcal{C}_P$ et $\mathcal{C}_V$ les capacités thermiques molaires à pression et à volume constant du mercure. Exprimer $\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V$ en fonction de la masse molaire $\mathcal{M}$ du mercure, de sa masse volumique ρ et des données du problème.

(c) On donne $\mathcal{M} = 200$ g.mol^{-1}. Calculer $\mathcal{C}_V$ à $T = 300$ K et $P = 10^5$ Pa, sachant que dans ces conditions $\rho = 13,6$ kg.ℓ^{-1}. Comparer $\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V$ avec l'écart correspondant pour un gaz parfait.

2/ On considère un système composé de mercure liquide dans l'état initial $P_0 = 10^5$ Pa, $V_0 = 1\ \ell$ et $T_0 = 300$ K. On fait subir à ce système une transformation isotherme réversible jusqu'à la pression $P_1 = 10^8$ Pa.

(a) En utilisant le fait que dV est une différentielle totale exacte, exprimer dV en fonction des coefficients thermoélatiques et des accroissements dT et dP.

(b) Calculer la variation relative du volume du système au cours de la transformation considérée. Conclure.

(c) Dans toute la suite de l'exercice, on pourra faire (lorsque c'est approprié) l'approximation $V \simeq V_0$. Donner alors l'expression de W, travail reçu par le système au cours de la compression ainsi que sa valeur numérique.

3/ On veut ici calculer la chaleur Q reçue par le système au cours de la transformation considérée à la question précédente.

(a) On donne l'expression de la chaleur δQ reçue par le système au cours d'une transformation quasi-statique infinitésimale : $\delta Q = n\,\mathcal{C}_P \mathrm{d}T + n\,k\,\mathrm{d}P$ (n est le nombre de moles). Exprimer k en fonction d'une dérivée partielle de l'entropie S.

(b) Écrire la différentielle de l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$. En déduire une relation de Maxwell qui permet, en utilisant le résultat de la question précédente, d'exprimer k en fonction de $\mathcal{M}$, T, α et ρ.

(c) En déduire l'expression de Q ainsi que sa valeur numérique.

4/ On considère une transformation adiabatique réversible allant du même état initial (P_0, T_0) à l'état final ($P_1 = 10^8$ Pa, T_1). Déterminer la valeur de T_1. Faire l'application numérique.

Rappels :

- Coefficients thermoélastiques : $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.
- Relation de Mayer généralisée : $C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, avec $C_P = n\,\mathcal{C}_P$ et $C_V = n\,\mathcal{C}_V$.

2 Machine à vapeur.

Préliminaire. Dans le diagramme de Clapeyron, représenter quelques isothermes d'Andrews traduisant l'équilibre entre les phases liquides et gazeuses d'un corps pur. Placer les courbes de saturation, de rosée et d'ébullition. Qu'est-ce que le point critique ? Comment définissez-vous la pression de vapeur saturante $P_s(T)$ sur le schéma ?

Dans une machine à vapeur, une masse m d'eau effectue la transformation cyclique suivante : l'eau liquide se trouve dans l'état A sur la courbe d'ébullition $[P_A = P_S(T_2), V_A, T_A = T_2]$. Elle est ensuite totalement vaporisée à température T_2 (jusqu'à atteindre l'état B). La vapeur saturante ainsi obtenue est injectée dans le piston dont le volume augmente. Pendant le même temps, la vapeur se condense partiellement et la température diminue jusqu'à la valeur T_1 (état C). Le reste de vapeur est alors condensé à température T_1 jusqu'à un état D (qui correspond à l'entrée de l'eau dans la chaudière). Dans la chaudière, l'eau est à nouveau chauffée le long de la courbe d'ébullition jusqu'à la température T_2 (et on revient donc à l'état A). Toutes les phases de la transformation sont supposées **réversibles**.

1/ Représenter le cycle $ABCDA$ dans le diagramme de Clapeyron.

2/ Caractérisation du cycle.
 (a) On considère pour simplifier que la capacité calorifique massique c de l'eau liquide est constante. Calculer la variation d'entropie entre D et A. Faire l'application numérique.
 (b) Exprimer la variation d'entropie entre A et B en fonction de m, T_2 et de L_2, chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à la température T_2. Faire l'application numérique.
 (c) Exprimer la variation d'entropie entre B et C sachant que durant cette étape le fluide est contenu dans un piston isolé thermiquement.
 (d) On note x le titre en vapeur au point C. Calculer $S_D - S_C$ en fonction de x, m, T_1 et de L_1, chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à la température T_1.
 (e) Déduire de ce qui précède l'expression de x en fonction des paramètres du problème. Faire l'application numérique.

3/ Évaluation du rendement de la machine à vapeur.
 (a) Calculer le transfert thermique Q_2 fourni par la chaudière (source chaude[1]) pour chauffer la masse d'eau liquide de T_1 à T_2 puis pour la vaporiser à la température T_2 (phases DA et AB du cycle).
 (b) Calculer de même la quantité de chaleur Q_1 reçue par la masse d'eau lors de la condensation de la vapeur (phase CD du cycle).
 (c) Déduire des résultats précédents le travail W reçu par la masse d'eau au cours du cyle.
 (d) La machine à vapeur est un moteur thermique. Définir son efficacité η et en donner la valeur numérique.
 (e) Calculer l'efficacité η_C d'une machine ditherme fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre les températures T_1 et T_2. Comparer avec η.

Données : $m = 1$ kg, $T_2 = 485$ K, $T_1 = 373$ K, $c = 4,18$ kJ.kg^{-1}.K^{-1}, $L_2 = 1,89 \times 10^3$ kJ.kg^{-1}, $L_1 = 2,26 \times 10^3$ kJ.kg^{-1}.

[1]Cette source n'est pas un vrai thermostat.