

TD: Diagrammes d'états des fluides réels purs

1. Changements d'état

1.1. Besoins calorimétriques

1. Il faut éviter les 3 modes de transfert thermique :

- la conduction $\Rightarrow$ une double paroi avec du vide
- la convection $\Rightarrow$ un contenant étanche aux mouvements d'air: joint...
- le rayonnement $\Rightarrow$ une couche métallisée réfléchissante.

2. Par la méthode de mélange, on place initialement une masse m d'eau à la température ambiante T_i dans le calorimètre, puis une masse m d'eau à la température T_c dans le calorimètre et on mesure la température finale T_f .

La transformation est isobare et adiabatique donc $\Delta H = 0$.

$$\text{or } \Delta H = m c_{\text{eau}} (T_f - T_i) + m c_{\text{eau}} (T_f - T_c) + K (T_f - T_i)$$

$$\text{donc } K = m c_{\text{eau}} \times \frac{T_i - T_f + T_c - T_f}{T_f - T_i}$$

$$\text{donc } \boxed{K = m c_{\text{eau}} \times \frac{T_i + T_c - 2T_f}{T_f - T_i} = m c_{\text{eau}} \left(\frac{T_c - T_f}{T_f - T_i} - 1 \right)}$$

3. Divisons le système en deux sous-systèmes :

- La masse m_1 d'eau de le calorimètre K à T_1 d'enthalpie H_1
- La masse m_2 de glace d'enthalpie H_2

Considérons la première transformation adiabatique isobare où le glacier arrive à la température $T_2' = 0^\circ\text{C}$

$$\text{donc } \Delta H = 0 = (m_1 c_{\text{eau}} + K) \times (T_1' - T_1) + m_2 c_{\text{glace}} (T_2' - T_2)$$

$$\text{donc } \boxed{T_1' = T_1 + \frac{m_2 c_{\text{glace}} (T_2 - T_2')}{m_1 c_{\text{eau}} + K}}$$

pour l'AN = on suppose que $K \ll m_1 c_{\text{eau}}$ ou K négligeable devant $m_1 c_{\text{eau}}$

$$\text{donc } \underline{T_1' = 18,7^\circ\text{C}}$$

Considérons la seconde transformation adiabatique isotherme où le glaçon fond à la température $T_2' = 0^\circ\text{C}$

$$\text{donc } \Delta H = 0 = (m_1 c_{\text{eau}} + K) \times (T_1'' - T_1') + L_{\text{fus}} \times m_2$$

$$\text{donc } \boxed{T_1'' = T_1' - \frac{L_{\text{fus}} \times m_2}{m_1 c_{\text{eau}} + K}}$$

pour K idem

$$\underline{\text{AN: } T_1'' = 4,7^\circ\text{C}}$$

Considérons la troisième transformation adiabatique isotherme où l'eau à T_1'' et l'eau liquide à T_2' se mélangent et arrivent à la température T_f

$$\text{donc } \Delta H = 0 = (m_1 c_{\text{eau}} + K) \times (T_f - T_1'') + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2')$$

$$\text{donc } \boxed{T_f = \frac{(m_1 c_{\text{eau}} + K) T_1'' + m_2 c_{\text{eau}} T_2'}{m_1 c_{\text{eau}} + K + m_2 c_{\text{eau}}}}$$

pour K idem

$$\underline{\text{AN: } T_f = 4,0^\circ\text{C}}$$

au final on trouve 235g d'eau liquide à $4,0^\circ\text{C}$

1.2. Vaporisation sans vide

1. On considère le volume V_L d'eau liquide. A $T_1 = 373\text{K} = 100^\circ\text{C}$
la masse m
la pression de vapeur saturante de l'eau est de 1 bar ($p_{\text{sat}}(T_1) = 10^5\text{Pa}$)

Donc on observe une ébullition de l'eau jusqu'à $p = p_{\text{sat}}(T_1)$.

Or la vapeur d'eau est un gaz parfait donc $p_{\text{sat}}(T_1) \times V_L = n_G R T_1$

$$\text{donc } m_G = M n_G = M \frac{p_{\text{sat}} V_L}{R T_1} \quad \text{avec } M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{g.mol}^{-1}$$
$$m_G = 0,0058\text{ kg}$$

donc à l'état final les titres massiques $x_G = 58\%$ et $x_L = 42\%$.

2. Cette transformation est isotherme ~~et sans~~ et sans travail de
forces de pression extérieure on l'effectue et initialement vide
donc $\Delta U = Q = L_{\text{vap}}(T_1) \times m_G$

$$\text{donc } Q = 13\text{ kJ}$$

2. Diagrammes de phases

2.1. Equilibre diamant-graphite

$$\underline{1.} \quad G_{m,g}(T_0, P^0) = [3,934 \cdot 10^5 - 5,624 \times T_0] \text{ en J.mol}^{-1}$$
$$= 3,92 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$G_{m,d}(T_0, P^0) = [3,953 \cdot 10^5 - 2,439 T_0] \text{ en J.mol}^{-1}$$
$$= 3,95 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

donc $G_{m,g}(T_0, P^0) < G_{m,d}(T_0, P^0)$

donc le graphite est plus stable que le diamant à T_0 et P^0

Les diamants ont été formés à d'autres T et P que ceux considérés. À T et P ambients nous formerons toujours du graphite.

2. (a). À l'équilibre entre diamant et graphite on a égalité des potentiels chimiques donc

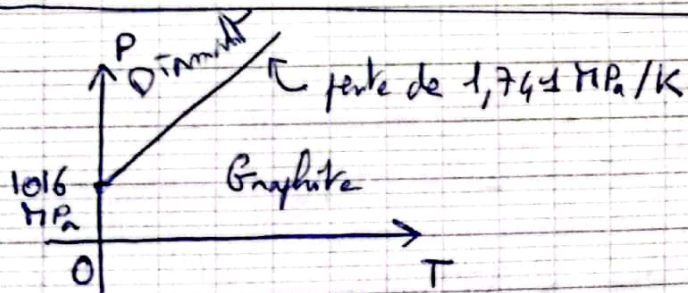
$$G_{m,d}(T, P) = G_{m,g}(T, P)$$

$$\text{donc } 3,953 \cdot 10^5 - 2,439T + 3,416 \cdot 10^{-6}(P - P^0) = 3,934 \cdot 10^5 - 5,694T + 5,286 \cdot 10^{-6}(P - P^0)$$

$$\text{donc } +0,019 \cdot 10^5 + 3,255T - 1,870 \cdot 10^{-6}(P - P^0) = 0$$

$$\text{donc } P = P^0 + 1,016 \cdot 10^9 + 1,741 \cdot 10^6 T \quad \text{avec } P \text{ en Pa et } T \text{ en K}$$

donc $P = 1016 \text{ MPa} + 1,741 T$ avec P en MPa et T en K



2. (b) T_0, P^0 se trouve sous la courbe donc le domaine de stabilité du graphite et sous la courbe et le domaine de stabilité du diamant et au-dessus de la courbe.

2. (c) $P(T) = 1016 + 1,741 T$

donc $P(T) = 4103 \text{ MPa}$

2.2. Conditions d'équilibre entre phases

$$\underline{1.} \quad \boxed{dg_{\text{liq}} = -s_{\text{liq}} dT + v_{\text{liq}} dP}$$

$$\boxed{dg_{\text{vap}} = -s_{\text{vap}} dT + v_{\text{vap}} dP}$$

2. si les équilibres sont réalisés

$$g_{\text{liq}}(T_e, P_e) = g_{\text{vap}}(T_e, P_e)$$

$$\Leftrightarrow g_{\text{liq}}(T_e + dT_e, P_e + dP_e) = g_{\text{vap}}(T_e + dT_e, P_e + dP_e)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{dg_{\text{liq}} = dg_{\text{vap}} \text{ entre deux équilibres}}$$

$$\underline{3. (a)} \quad dg_{\text{liq}} = dg_{\text{vap}}$$

$$\Rightarrow -s_{\text{liq}} dT + v_{\text{liq}} dP = -s_{\text{vap}} dT + v_{\text{vap}} dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_{\text{liq}} - s_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}} = \frac{\Delta s(T_e)}{v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{dP}{dT} \right|_e = \frac{l_m}{T_e (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}})}}$$

$$\underline{3. (b)} \quad v_{\text{liq}} \ll v_{\text{vap}} \Rightarrow \left. \frac{dP}{dT} \right|_e = - \frac{l_m}{T_e v_{\text{vap}}}$$

$$\text{or } v_{\text{vap}} = \frac{V}{n_{\text{vap}}} = \frac{V}{n_{\text{vap}}} \times \frac{1}{M(\text{Sr})} = \frac{RT_e}{P_e} \times \frac{1}{M(\text{Sr})}$$

$$\text{donc } \boxed{\left. \frac{dP}{dT} \right|_e = - \frac{l_m P_e M(\text{Sr})}{R T_e^2}}$$

$$3.(c) \quad \text{donc} \quad \left. \frac{1}{P_e} \times \frac{dP_e}{dT} \right|_e = - \frac{\ln \Pi(S_i)}{RT_e^2}$$

$$\text{donc} \quad \left. \frac{d}{dT} (\ln(P_e)) \right|_e = - \frac{\ln \Pi(S_i)}{RT_e^2}$$

$$\text{donc} \quad \left. \frac{d}{dT} \left(-\frac{20900}{T} - 0,565 \ln(T) + 14,3 \right) \right|_e = - \frac{\ln \Pi(S_i)}{RT_e^2}$$

$$\text{donc} \quad \frac{20900}{T_e^2} - \frac{0,565}{T_e} = - \frac{\ln \Pi(S_i)}{RT_e^2}$$

$$\text{donc} \quad \ln \Pi = -20900 \frac{R}{H(S_i)} + 0,565 \frac{RT_e}{H(S_i)} \quad \text{en J.mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{donc} \quad \boxed{\ln \Pi = -5,74 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$4. \quad \left. \frac{dP}{dT} \right|_e = \frac{\ln \Pi(S_i)}{T(v_i - v_j)}$$

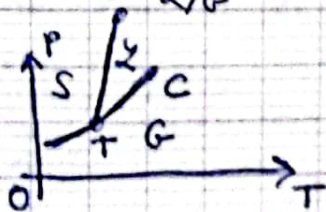
on a 3 frontières
 Solide $\rightarrow$ Gaz
 Solide $\rightarrow$ Liquide
 Liquide $\rightarrow$ Gaz

$$v_{\text{gaz}} \gg v_{\text{liquide}} \gg v_{\text{solide}}$$

$$\text{donc} \quad \left| \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{solide} \rightarrow \text{gaz}} \right| \ll \left| \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{liquide} \rightarrow \text{gaz}} \right| \ll \left| \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{solide} \rightarrow \text{liquide}} \right|$$

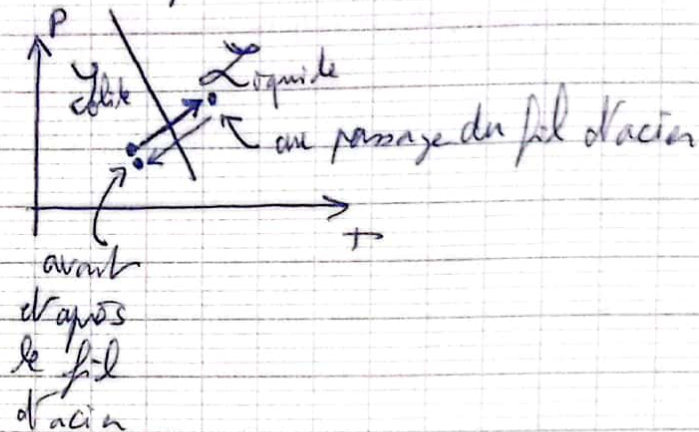
et comme $\ln_{S \rightarrow G}$, $\ln_{S \rightarrow L}$ et $\ln_{L \rightarrow G}$ sont positives

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{S/G}, \left. \frac{dP}{dT} \right|_{L/G} \text{ et } \left. \frac{dP}{dT} \right|_{S/L} \text{ sont positifs}$$



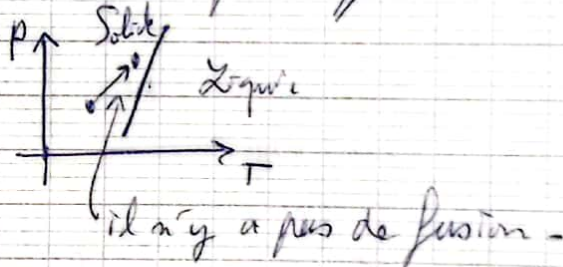
Pour l'eau $v_{\text{liquide}} < v_{\text{solide}}$
 donc $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{S/L}$ est négative

5. Le fil d'acier augmente la pression et conduit aussi un petit transfert thermique de la pièce donc augmente un peu la température



Le fil crée les conditions pour que la glace fonde juste sous lui, mais elle peut se reformer après son passage.

Avec $\frac{dP}{dT} > 0$ ceci est plus difficile à réaliser

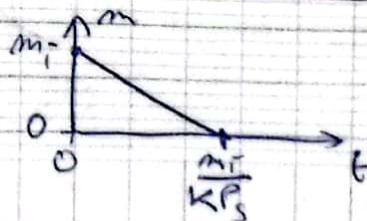


2.3. Etude qualitative de phénomènes concrets

1.(a) D'après la loi de Dalton $\frac{dm}{dt} = K(P_s - P_{vap})$ avec $K > 0$

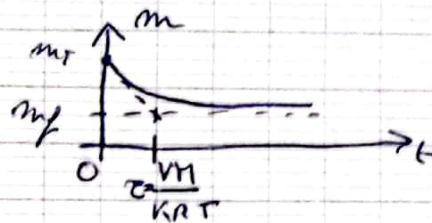
donc si $P_s \uparrow$ alors $\frac{dm}{dt} \uparrow$ donc le liquide est plus volatil.

En atmosphère libre $P_{vap} = 0$ pour renouvellement des gaz de l'atmosphère
donc $\frac{dm}{dt} = K P_s$ et la masse de liquide décroît linéairement jusqu'à disparaître complètement



En atmosphère limitée, P_{vap} augmente au fur et à mesure de l'évaporation avec $P_{\text{vap}} \propto (m_i - m)$ jusqu'à ce que $P_{\text{vap}} = P_s$,

donc la masse de liquide devrait exponentiellement jusqu'à une valeur finale non nulle si l'atmosphère est saturée



$$P_{\text{vap}} = \frac{RT}{VM} (m_i - m)$$

1.(b). L'éther est plus volatil que l'eau

2. Au soleil $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow P_s(T) \uparrow$ donc l'eau sera plus volatile

Par grand vent $\Rightarrow$ atmosphère libre $\Rightarrow$ disparition complète de l'eau liquide
autre exemple le marais salant.

3.(a).

Si l'éther s'évapore, elle passe de liquide à gazeux
donc elle reçoit un transfert thermique $Q = \Delta_{\text{vap}} h > 0$

donc la peau fournit de l'énergie à l'éther $\Rightarrow$ sensation froid.

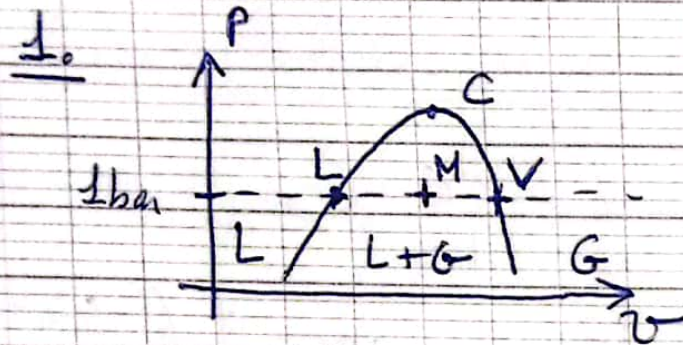
3.(b). En soufflant sur la soupe:

- on augmente l'échange convectif air/soupe
- on chasse le vapeur d'eau $\Rightarrow$ on crée une atmosphère libre $\Rightarrow$ plus d'évaporation de soupe
 $\Rightarrow$ plus de transfert thermique
 $\Rightarrow$ refroidissement plus rapide

Idem pour le vent au contact de la peau en montagne
qui fait évaporer la transpiration et augmente l'échange convectif.

3. Diagramme de Clapeyron

3.1. Détente d'un mélange liquide-vapeur



Le volume et extensif donc $V = V_{\text{liq.}} + V_{\text{vap}}$

$$\text{donc } \frac{V}{m} = \frac{m_{\text{liq.}}}{m} \times \frac{V_{\text{liq.}}}{m_{\text{liq.}}} + \frac{m_{\text{vap.}}}{m} \times \frac{V_{\text{vap.}}}{m_{\text{vap.}}}$$

$$\text{or } v_m = \frac{V}{m}, \quad \frac{m_{\text{liq.}}}{m} = 1 - x_{\text{vap}}, \quad v_{\text{liq.}} = \frac{V_{\text{liq.}}}{m_{\text{liq.}}}, \quad \frac{m_{\text{vap.}}}{m} = x_{\text{vap}}$$

$$v_{\text{vap.}} = \frac{V_{\text{vap.}}}{m_{\text{vap.}}} \quad \text{donc } v_m = (1 - x_{\text{vap}}) v_{\text{liq.}} + x_{\text{vap}} v_{\text{vap.}}$$

$$\text{donc } x_{\text{vap}} = \frac{v_m - v_{\text{liq.}}}{v_{\text{vap.}} - v_{\text{liq.}}}$$

de même l'enthalpie est extensive donc $H = H_{\text{liq}} + H_{\text{vap}}$

$$\text{d'où } x_{\text{vap}} = \frac{h_m - h_{\text{liq}}}{h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}}$$

$$\overline{LH} = v_m - v_{\text{liq}} \quad \text{et} \quad \overline{MV} = v_{\text{vap}} - v_m$$

$$\text{donc } x_{\text{vap}} = \frac{\overline{LH}}{\overline{LH} + \overline{MV}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{vap}} + m_{\text{liq}}}$$

$$\text{donc } \overline{LH}(m_{\text{vap}} + m_{\text{liq}}) = (\overline{LH} + \overline{MV})m_{\text{vap}}$$

$$\text{donc } m_{\text{liq}} \overline{LH} = m_{\text{vap}} \overline{MV}$$

ressort à un théorème du moment cinétique
d'où le nom de règle des moments

2. $v_m = \frac{V}{m}$ avec $V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
et $m = 10 \times 10^{-3} \text{ kg}$
 $v_m = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$$x_{\text{vap}} = \frac{v_m - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = 0,63$$

3. adiabatique et réversible donc $\Delta S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} + S_G = 0$

$$\text{donc } c_{\text{liq}} \ln(T) + x_{\text{vap}} \frac{h_{\text{vap}}(T)}{T} = c_{\text{liq}} \ln(T') + x'_{\text{vap}} \frac{h_{\text{vap}}(T')}{T'}$$

$$\text{donc } x'_{\text{vap}} = \frac{T'}{h_{\text{vap}}(T')} \times \left(c_{\text{liq}} (\ln(T) - \ln(T')) + x_{\text{vap}} \frac{h_{\text{vap}}(T)}{T} \right)$$

avec $h_{\text{vap}} = h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}$ à la température donnée

AN = _____

4. si x''_{vap} est constant

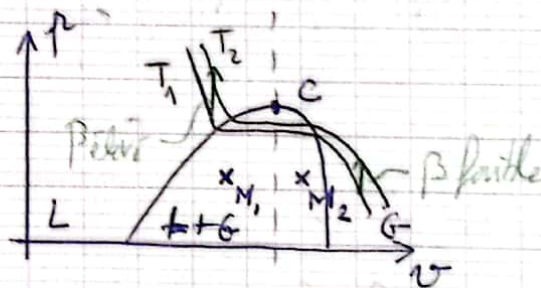
$$C_{liq} \ln(T) + x''_{vap} \frac{h_{vap}(T)}{T} = C_{liq} \ln(T') + x''_{vap} \frac{h_{vap}(T')}{T'}$$

$$\text{donc } x''_{vap} = C_{liq} \frac{\ln(T) - \ln(T')}{\frac{h_{vap}(T')}{T'} - \frac{h_{vap}(T)}{T}}$$

AN= _____

3.2. Rôle du point critique dans le stockage de fluide

1.



si comme M_1 , $v_{M1} < v_C$ alors $\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v$ est

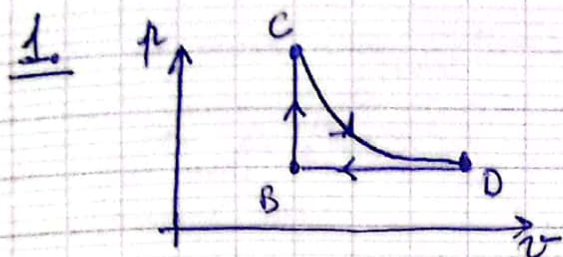
très élevé donc la moindre élévation de température risque de faire exploser le vase clos.

si comme M_2 , $v_C < v_{M2}$ alors $\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v$ est faible

donc l'augmentation de pression avec la température est faible.

Donc dans le cas d'un mélange L+G le volume occupé par le liquide doit être faible.

3.3. Rendement d'un moteur thermique



$$w = \oint_{\text{cycle}} -p dV = - \oint_{\text{cycle}} p dV$$

le sens horaire

donc $w < 0$

donc cycle moteur

2. $B \rightarrow C$: isochore donc $v_B = v_C$ et gaz parfait

donc $\frac{T_B}{p_B} = \frac{T_C}{p_C}$ or $p_B = P_1$ et $p_C = P_2$

donc $T_B = \frac{P_1}{P_2} T_C$

donc $T_B = \alpha^{-1} \times T_C$

3. $C \rightarrow D$: adiabatique et quasi-statique $\Rightarrow$ loi de Laplace
et gaz parfait

$$p_C v_C^\gamma = p_D v_D^\gamma$$

donc $p_C^{1-\gamma} \times T_C^\gamma = p_D^{1-\gamma} \times T_D^\gamma$

or $p_C = P_2$ et $p_D = P_1$

donc $T_D = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \times T_C$

donc $T_D = \alpha^{\frac{1}{\gamma}-1} \times T_C$

3. $\eta = \left| \frac{w}{q_c} \right|$ or $q_c = q_{B \rightarrow C}$

et $B \rightarrow C$ isochore donc $w_{B \rightarrow C} = \int_B^C -p dV = 0$

donc $q_{B \rightarrow C} = \Delta_{B \rightarrow C} u = \frac{1}{n} \times \frac{nR}{\gamma-1} (T_C - T_B)$

donc $q_{B \rightarrow C} = \frac{1 - \alpha^{-1}}{\gamma-1} \times \frac{RT_C}{M}$

$$w = \underbrace{w_{B \rightarrow C}}_{\text{can isochore} = 0} + \underbrace{w_{C \rightarrow D}}_{= \Delta_{C \rightarrow D} u, \text{ can adiabatique}} + \underbrace{w_{D \rightarrow B}}_{= -P_1 \Delta_{D \rightarrow B} v, \text{ can isobare}}$$

$$\text{donc } w = \frac{R}{M(\gamma-1)}(T_D - T_C) - P_1(v_B - v_D)$$

$$\text{a gaz parfait } p v = \frac{nRT}{m} = \frac{RT}{M}$$

$$\text{donc } w = \frac{R}{M(\gamma-1)}(a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1)T_C - \frac{R}{M}(T_D - T_C)$$

$$\text{donc } w = \frac{RT_C}{M} \times \frac{a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1}{\gamma - 1} - \frac{RT_C}{M} a^{-1} (1 - a^{\frac{1}{\gamma}})$$

$$\text{donc } \eta = \left| \frac{w}{q_c} \right| = \left| \frac{a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1 - (\gamma-1)a^{-1}(1 - a^{\frac{1}{\gamma}})}{1 - a^{-1}} \right|$$

$$\text{donc } \eta = \left| \frac{a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1 - \gamma a^{-1}(1 - a^{\frac{1}{\gamma}}) + a^{-1} - a^{\frac{1}{\gamma}-1}}{1 - a^{-1}} \right|$$

$$\eta = \left| -1 + \gamma \frac{a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1}{a - 1} \right|$$

$$\boxed{\eta = 1 - \gamma \frac{a^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1}{a - 1}}$$

Exo on donne $\frac{v_D}{v_B} = 10$ or $v_B = v_C$

$$\text{donc } \frac{v_D}{v_C} = 10 \quad \text{or } p_C v_C^\gamma = p_D v_D^\gamma$$

$$\text{donc } P_2 = P_1 \times \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^\gamma$$

$$\text{donc } \frac{P_2}{P_1} = \boxed{a = 10^\gamma}$$

Alors $a = \underline{\hspace{2cm}}$
donc $\eta = \underline{\hspace{2cm}}$

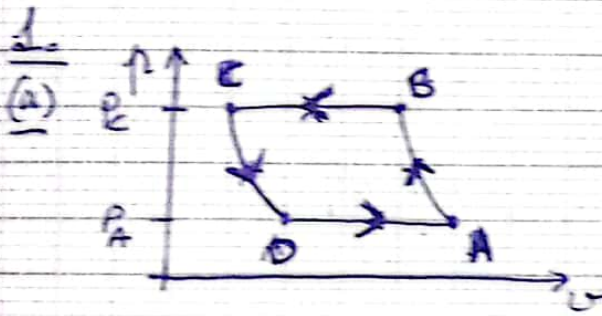
on compare à $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$ avec $T_F = 298\text{K}$ et $T_C = 2900\text{K}$

$$\underline{AN:} \quad \eta_{\text{Carnot}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

d'où $0 < \eta < \eta_{\text{Carnot}} < 1$ pour un moteur

Il n'a pas un fonctionnement réversible

3.4. Étude comparative de deux cycles frigorifiques.



gaz parfait donc $p_A v_A = \frac{nRT_A}{m} = \frac{RT_A}{M}$

$$n p_A = P_A = 1,44 \text{ bar} = 1,44 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_A = T_F = 298\text{K}$$

donc $v_A = \frac{RT_F}{M P_A}$, et $P_0 v_0 = \frac{RT_0}{M}$

donc
$$v_A = \frac{P_0}{P_A} \times \frac{T_F}{T_0} \times v_0$$

$$\underline{AN:} \quad \underline{\hspace{2cm}}$$

$A \rightarrow B$ adiabatique quasi-statique donc $p_A v_A^\gamma = p_B v_B^\gamma$ (Loi de Laplace)

donc
$$v_B = v_A \times \left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{1/\gamma}$$

$$\underline{AN:} \quad \underline{\hspace{2cm}}$$

$$p_A^{1-\gamma} \times T_F^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_B^\gamma$$

$$\text{donc } T_B = T_F \times \left(\frac{p_A}{p_C} \right)^{\frac{1}{\gamma} - 1}$$

$$\text{AN: } T_B = \underline{\hspace{2cm}}$$

en C : $p_C = p_C$ et on connait T_C

$$v_C = \frac{p_0}{p_C} \times \frac{T_C}{T_0} \times v_0$$

$$\text{AN: } v_C = \underline{\hspace{2cm}}$$

C → D : adiabatique et quasi-statique $p_C v_C^\gamma = p_D v_D^\gamma$

$$\text{donc } v_D = v_C \times \left(\frac{p_C}{p_A} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\text{AN: } v_D = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$p_C^{1-\gamma} T_C^\gamma = p_D^{1-\gamma} T_D^\gamma$$

$$\text{donc } T_D = T_C \times \left(\frac{p_C}{p_A} \right)^{\frac{1}{\gamma} - 1}$$

$$\text{AN: } T_D = \underline{\hspace{2cm}}$$

1.(b) 2nd principe $\Delta S_{DA} = \int_D^A \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta C$

$$\text{or } \Delta_{DA} = \int_D^A dS = \int_D^A \frac{dh}{T} + \frac{p}{T} dv = \int_D^A \left[q \frac{dT}{T} + 0 \right]$$

car D → A isotherme

$$\text{donc } \Delta_{DA} S = q \ln \left(\frac{T_A}{T_D} \right)$$

1^{er} principe infinitesimal $du = \delta w + \delta q$ or $\delta w = -p dv$

donc $\delta q = du + p dv = dh - v dp$ or D → A isotherme donc $\delta q = dh = q dt$

donc $\Delta_c = c_p \ln\left(\frac{T_F}{T_D}\right) - \int_D^A c_p \frac{dT}{T_{ext}}$ car D-A contact avec la source froide donc $T_{ext} = T_F$

donc $\Delta_c = c_p \ln\left(\frac{T_F}{T_D}\right) - c_p \left(\frac{T_F - T_D}{T_F}\right)$

donc $\Delta_c = c_p \left[\frac{T_D}{T_F} - 1 - \ln\left(\frac{T_D}{T_F}\right) \right]$

AN: $\Delta_c = \text{---} > 0$ donc irréversible

1.(c) $q_F = \int_D^A \delta q = c_p (T_A - T_D)$

donc $q_F = + c_p (T_F - T_D)$

AN: $q_F = \text{---}$

$\Phi = \frac{Q_F}{\Delta t} = \frac{m}{\Delta t} \times \frac{Q_F}{m} = \frac{M \times n}{\Delta t} \times q_F$

$\Phi = \frac{M \times P_A \times V_A}{R T_A \Delta t} \times q_F$

soit $D_A = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_A = \frac{V_A}{\Delta t}$

et $\frac{M}{R} = \frac{T_0}{P_0 v_0}$

$\Phi = \frac{P_A \times T_0 \times D_A \times q_F}{P_0 v_0}$

AN: $\Phi = \text{---}$

1.(d) 1^{er} principe sur un cycle, $\Delta u = w + q$

car AB et CD adiabatiques donc $q = q_{BC} + q_{DA}$
et cycle donc $\Delta u = u_A - u_A = 0$

donc $0 = w + q_{BC} + q_{DA}$

car BC et DA sont isobares donc $q_{BC} = c_p (T_C - T_B)$ $q_{DA} = c_p (T_A - T_D)$

donc $w = q(T_B - T_C) + q(T_D - T_A)$

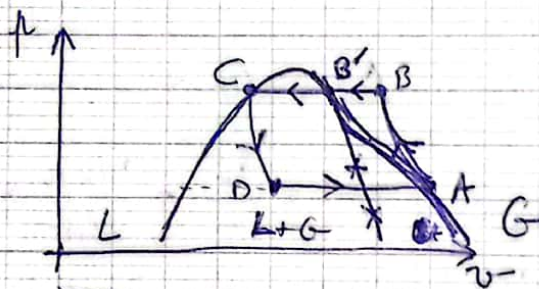
$$w = q(T_B + T_D - T_C - T_A)$$

AN: _____

$$\eta = \left| \frac{q_F}{w} \right| \quad \text{AN: } \underline{\hspace{2cm}}$$

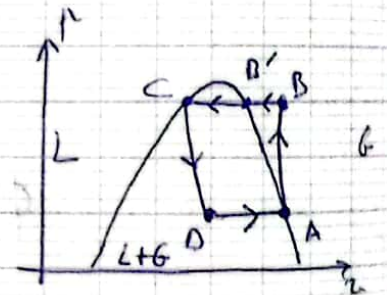
$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_C - T_F} \quad \text{AN: } \underline{\hspace{2cm}}$$

2.(a)



$$v_B = v_A \times \left(\frac{P_A}{P_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad \text{AN: } v_B = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$T_B = T_F \times \left(\frac{P_A}{P_C} \right)^{\frac{1}{\gamma} - 1} \quad \text{AN: } T_B = \underline{\hspace{2cm}}$$



2.(b) Sur un cycle les états initiaux et finaux sont identiques
donc les fonctions d'état aussi
donc $\Delta_{\text{cycle}} \Delta = 0$ car Δ est une fonction d'état.

$$\underbrace{\Delta_{\text{cycle}} \Delta}_{=0} = \underbrace{\Delta_{AB} \Delta}_{=0} + \underbrace{\Delta_{BC} \Delta}_{=0} + \underbrace{\Delta_{CD} \Delta}_{=0} + \underbrace{\Delta_{DA} \Delta}_{=0}$$

adiabatique
quasi-statique

$= q \ln \left(\frac{T_{B'}}{T_B} \right)$
gaz parfait

$= \frac{\ln(300K)}{T_C}$

adiabatique
quasi-statique

donc $\Delta_{DA} S = -q \ln\left(\frac{T_{D'}}{T_B}\right) + \frac{L_{vap}(T_C)}{T_C}$ or $T_{B'} = T_C$

$$\Delta_{DA} S = q \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right) + \frac{L_{vap}(T_C)}{T_C}$$

or $x_{G,D} = 1 - \frac{\Delta_{DA} S}{\Delta_{vap} S} = 1 - \frac{q \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right) + \frac{L_{vap}(T_C)}{T_C}}{\frac{L_{vap}(T_F)}{T_F}}$

$$x_{G,D} = \frac{L_{vap}(T_F) - L_{vap}(T_C) - q T_F \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right)}{L_{vap}(T_F)}$$

AN: $x_{G,D} =$ _____

2.(c) $q_F = q_{DA} = x_{G,D} \times L_{vap}(T_F)$

$$q_F = L_{vap}(T_F) - L_{vap}(T_C) - q T_F \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right)$$

AN: $q_F =$ _____

$q_F > 0$ car le fluide reçoit de l'énergie de la source froide.

$\phi = \frac{P_A T_D D_A q_F}{P_D v_D}$ AN: $\phi =$ _____

2.(d) on a l'équation $w = -q_{DC} - q_{DA} = -q_{BB'} - q_{DC} - q_{DA}$

$$w = q(T_B - T_{B'}) + L_{vap}(300K) - q_F$$

$$w = q(T_B - T_C) + L_{vap}(T_C) - q_F$$

AN: $w =$ _____

$$\eta = \left| \frac{q_F}{w} \right| \quad \underline{AN} = \eta = \underline{\hspace{2cm}}$$

4. Diagramme entropique

4.1. Étude d'un corps pur en diagramme (T, s)

1. (a) isobare $\Rightarrow p = \text{cte} \Rightarrow dp = 0$

identités thermodynamiques

$$dh = T ds + v dp \quad \text{or } dp = 0 \quad \text{et } dh = c_p dT \quad (\text{gaz parfait})$$

$$\text{donc } ds = c_p \frac{dT}{T}$$

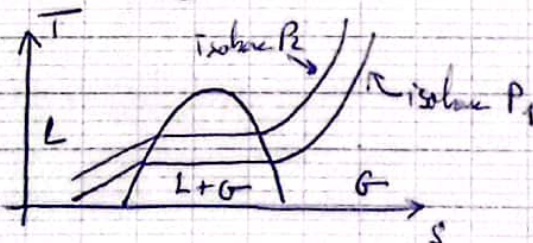
$$\text{donc } s = c_p \ln(T) + \text{cte}$$

$$\text{donc } \boxed{T = T_0 \exp\left(\frac{s - s_0}{c_p}\right)} \quad (\text{gaz parfait})$$

si on a un équilibre L+G, alors $T = T_{eq}(p)$ donc $p = \text{cte} \Rightarrow T = \text{cte}$

donc $\boxed{\text{les isobares sont horizontales } (T = \text{cte})}$ (liq + vapeur)

1. (b) si $p \uparrow$ alors $T_{eq}(p) \uparrow$ donc isobare P_2 au dessus de isobare P_1



2. (a) isochore $\Rightarrow v = \text{cte} \Rightarrow dv = 0$

identité thermodynamique $du = Tds + p dv$ or $dv = 0$

$$\text{donc } ds = c_v \frac{dT}{T}$$

$$\text{et } du = c_v dT \quad (\text{gaz parfait})$$

$$\text{donc } s - s_0 = c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\text{donc } \boxed{T = T_0 \exp\left(\frac{s - s_0}{c_v}\right)} \quad (\text{gaz parfait})$$

$$\left. \frac{dT}{ds} \right|_p = \frac{T_0}{c_p} \exp\left(\frac{s - s_0}{c_p}\right) \quad \left. \frac{dT}{ds} \right|_v = \frac{T_0}{c_v} \exp\left(\frac{s - s_0}{c_v}\right)$$

$$\text{or } c_v < c_p \quad \text{car } c_p - c_v = \frac{R}{M} > 0 \quad (\text{relation de Mayer})$$

$$\text{donc à } (T_0, s_0), \quad \boxed{\left. \frac{dT}{ds} \right|_p < \left. \frac{dT}{ds} \right|_v}$$

l'isotherme est moins pentue que l'isochore

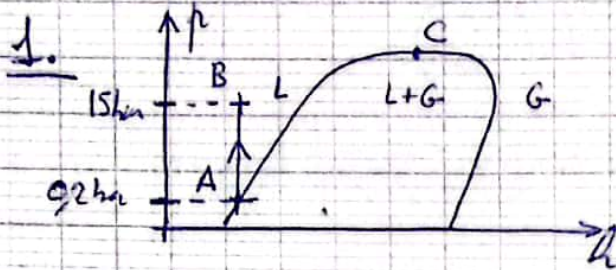
2.(b) dans $L+G$,

$$\underline{3.(a)} \quad x_{\text{vape}} = \frac{s_M - s_{\text{liq}}}{s_{\text{vap}} - s_{\text{liq}}} = \frac{s_M - s_{\text{liq}}}{\Delta_{\text{vap}} s} = \frac{T(s_M - s_{\text{liq}})}{l_{\text{vap}}}$$

$$\boxed{x_{\text{vape}} = \frac{T(s_M - s_{\text{liq}})}{l_{\text{vap}}}}$$

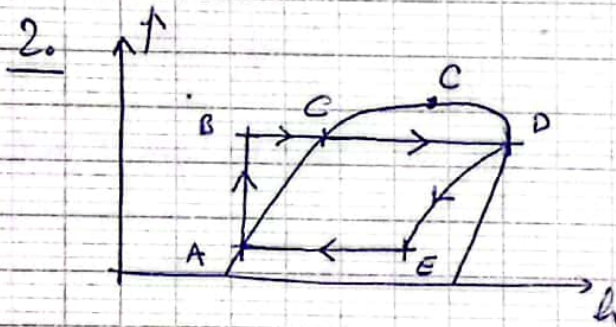
5. Diagramme des frigoris

5.1. Diagramme enthalpique d'un cycle moten



liquide incompressible $\Rightarrow dh = T ds - p dv$ $\text{car } dv = 0$
 $\text{car isotherme} \Rightarrow dh = 0$
 $\text{car } dh = dh = c_p dT$
 $\text{car } dh = 0$

donc isentropique AB verticale



sens de parcours horaire
 or h est une fonction croissante
 de s donc m sens dans
 (p, v) donc moten

$$T_C = T_2 \text{ et } T_F = T_1$$

3. au point E, $p_E = 0,2 \text{ bar}$

$$T_E = 60^\circ \text{C}$$

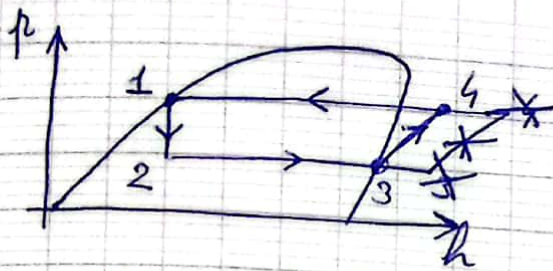
$$\Delta_E (= \Delta_0 \text{ par lecture graphique})$$

$$x_E (= \text{par lecture graphique})$$

$$h_G (= \text{par lecture graphique})$$

5.2. Diagramme enthalpique d'une machine frigorifique

1.



- 1 → 2 détente Joule-Thomson ⇒ isenthalpique
- 2 → 3 évaporation isobare
- 3 → 4 compression isentropique
- 4 → 1 liquéfaction isobare

sens de parcours direct
 en récepteur
 $w > 0$

2. $x_1 = 0$
 (liquide salin)

$v_1 = 1,6800 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= v_l à 30°C)

$h_1 = 339,09 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= h_l à 30°C)

$\Delta_1 = 1,4787 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= Δ_l à 30°C)

x_2 : règle de moments graphique $v_2 = (1-x_2)v_l + x_2v_g$ à -20°C

$h_2 = h_1 = 339,09 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\Delta_2 = (1-x_2)\Delta_l + x_2\Delta_g$ à -20°C

on peut $x_2 = \frac{h_2 - h_l}{h_g - h_l}$ avec h_g et h_l à -20°C

$x_3 = 1$
 (vapeur salin)

$v_3 = 0,62274 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= v_g à -20°C)

$h_3 = 1436,51 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= h_g à -20°C)

$\Delta_3 = 5,8994 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (= Δ_g à -20°C)

$T_4 = 110^\circ\text{C}$ (lecture graphique)

x_4 non défini $h_4 = 1700 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (lecture graphique)

$\Delta_4 = \Delta_3 = 5,8994 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$