

# Examen de Thermodynamique, MP2 Mai 2007, 2 heures

## Documents interdits

**Problème : La machine de Watt :** Etude d'une machine à vapeur.

### Partie 1 : Questions préliminaires

On suppose que les propriétés thermodynamiques de l'eau sous forme vapeur ou liquide sont correctement décrites par une équation d'état de type Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V}\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

où  $a = 557 \text{ kPa}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$  et  $b = 0,031 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Sur le diagramme PV ci-dessous est représentée une isotherme de l'équation de Van der Waals prise en dessous de la température critique. Attention ce dessin n'est pas à l'échelle.

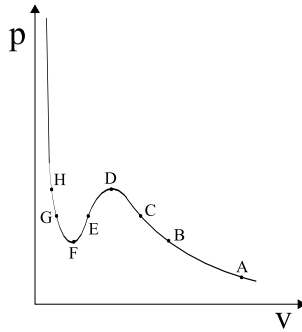


FIG. 1: Les points B,C,D,E,F,G et H sont donnés à titre indicatif pour faciliter les tracés

- Rappelez brièvement et sans faire de calcul ce qu'est la température critique.
- Quel est la fraction de la courbe qui ne peut pas être accessible ? Justifiez votre réponse.
- En partant d'une pression correspondant au point A de la figure 1, on effectue une expérience de compression quasi statique de la vapeur d'eau à la température à température constante. Indiquez clairement sur la figure le chemin suivi par le gaz, en précisant les segments correspondant aux différentes phases et éventuellement aux équilibres entre phases. Justifiez, soit par un calcul simple soit en utilisant un argument géométrique le lieu ou la transition de phase se produit.

Vers 1780 J. Watt propose une amélioration importante des premières machines à vapeur (celle de Papin notamment) en recyclant la vapeur dans un condensateur. Le principe est illustré sur la figure ci-dessous

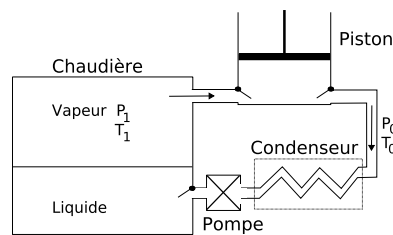


FIG. 2: schéma de principe de la machine de Watt

La machine a été dimensionnée afin de permettre à une mole d'eau de faire un cycle. Toutes les quantités échangées (chaleur et travail) seront définies par rapport à cette mole d'eau. Son fonctionnement est supposé suffisamment lent pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque instant.

Initialement l'eau est dans la chaudière où la vapeur est en équilibre avec l'eau liquide. La pression est de  $P_1 = 16 \text{ bar}$ . On note  $T_1$  la température dans la chaudière.

**Première phase :** La vapeur est admise dans le cylindre à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$  jusqu'à un volume  $V_1$ . Lors de cette phase une mole d'eau liquide est vaporisée dans le cylindre. Le point de départ du cycle correspond au point A sur la figure 3.

**Deuxième phase :** Détente adiabatique de la mole de vapeur dans le cylindre jusqu'à la pression atmosphérique,  $P_0 = 1 \text{ bar}$ . On note  $V_0$  le volume atteint. Lors de la détente, une fraction de la vapeur se condense. On mesure une fraction molaire de liquide de  $x_l = 0,1$ . On note  $T_0$  la température finale.

Troisième phase : La fraction de la vapeur restante est entièrement condensée dans le condenseur. La pression et la température restent constantes.

Quatrième phase : L'eau liquide est pompée par la pompe et en même temps réchauffée dans la chaudière. La température passe de  $T_0$  à  $T_1$  et la pression de  $P_0$  à  $P_1$ . Le cycle est maintenant complet.

On précise que la pression de vapeur saturante dans la gamme de température de ce problème est donné par la formule de Duperrey

$$P_{bar} = \left( \frac{\theta_{Celsius}}{100} \right)^4 \quad (2)$$

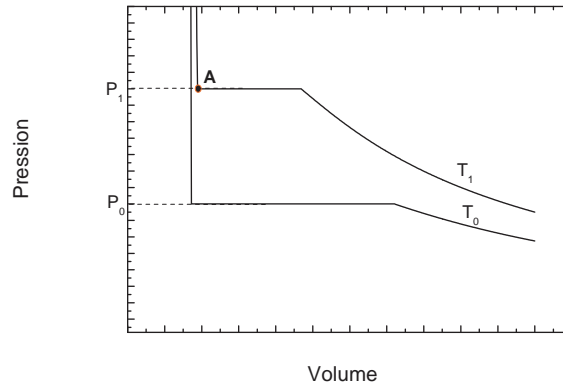


FIG. 3: Diagramme PV de l'équilibre vapeur-eau. Les courbes en traits pleins correspondent aux isothermes  $T_1$  et  $T_2$ .

1. Indiquez très clairement sur le diagramme ci-dessus, le chemin emprunté par la mole d'eau ainsi que les volumes  $V_1$  et  $V_0$ . Un soin particulier est demandé pour placer le point correspondant à l'équilibre obtenu à la fin de la 2ème phase. Justifiez la position de ce point par un calcul.
2. Peut-on identifier le ou les sources chaudes et froides dans ce problème? Si oui indiquez les en justifiant votre réponse.
3. Donnez la valeur numériques des températures  $T_0$  et  $T_1$
4. Montrez que pour une transformation à pression constante  $\Delta H = Q$  où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie et  $Q$  la chaleur échangée.
5. Donnez l'expression des quantités de chaleurs échangées  $Q_1$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  lors des phases 1, 3 et 4 en fonction notamment de  $l$  la chaleur latente molaire de vaporisation,  $C_p$  la capacité thermique molaire de l'eau.  $l$  et  $C_p$  seront considérées comme indépendant de la température et de la pression.
6. En déduire l'expression du travail total échangé lors d'un cycle.
7. Donnez l'expression puis la valeur numérique du rendement de cette machine à vapeur. On donne  $l = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $C_p = 75 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
8. Comparez ce rendement avec celui du moteur de Carnot et concluez.

### Problème : Electrostriction

Un condensateur plan, de capacité dans le vide  $C_0$ , est plongé dans un diélectrique liquide "linéaire" caractérisé par sa permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  qui n'est fonction que de  $T$  et  $P$ . Les variables naturelles du problèmes sont  $P$ ,  $T$  et  $\phi$  la différence de potentiel entre les armatures du condensateur.

Le travail fourni par le milieu extérieur dans une transformation élémentaire quasi-statique s'écrit :

$$\delta W_e = -P dV + \phi dq \quad (3)$$

où  $V$  est le volume de diélectrique et  $q$  la charge du condensateur. On pose, pour la quantité de chaleur  $\delta Q_e$  fournie dans cette transformation :

$$\delta Q_e = C dT + h dP + k d\phi \quad (4)$$

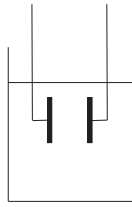


FIG. 4: Condensateur dans un diélectrique

1. Ecrire la différentielle de l'entropie  $dS$
2. Montrer que la différentielle de la fonction d'état  $G = U - TS + PV - \phi q$  fait intervenir les mêmes variables que  $S$ .
3. En utilisant le fait que  $dG$  est une différentielle totale exacte, écrire les trois relations de Schwartz correspondantes.
4. Calculer ainsi, de façon générale, les quantités :  $h$  et  $k$  en fonction de la Température  $T$  et d'une dérivée partielle (respectivement du volume  $V$  et de la charge  $q$ ).
5. Dans le cas d'un diélectrique linéaire :  $q = \epsilon_r C_0 \phi$ . Sachant que le diélectrique est du sulfure de carbone pour lequel :

$$\epsilon_r = 2,63 ; \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} ; \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P = -2,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (5)$$

calculer  $k$  et  $\left( \frac{\partial V}{\partial \phi} \right)_{T,P}$ .

6. En utilisant les résultats de la question 5, montrer que lorsque l'on établit à  $T$  et  $P$  constantes une différence de potentiel  $\phi$  on observe une variation de volume  $\Delta V = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T C_0 \cdot \phi^2$ .
7. Quel est le signe de cette variation de volume ? (phénomène d'électrostriction)
8. Quel est le travail mécanique correspondant en sachant que  $W_m = -P \Delta V$  ?
9. Calculer le rapport  $W_m/W_e$  où  $W_e$  représente l'énergie électrostatique emmagasinée dans le condensateur et est égale à  $W_e = 1/2 \epsilon_r C_0 \phi^2$ . ( $P = P_0 = 1 \text{ atm}$ ). Faire l'application numérique.
10. A partir de l'expression de  $k$  et en intégrant  $\delta Q_e$  à  $T$  et  $P$  constantes, déterminer la quantité de chaleur reçue par le condensateur dans les mêmes conditions.