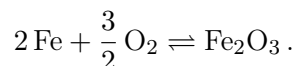


**Exercice 1** *Oxydation du fer*

On dispose d'un récipient thermostaté à 25 °C fermé par un piston permettant de le maintenir à la pression constante de 1 bar. On étudie la réaction chimique



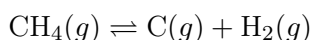
Le  $\text{O}_2$  est sous forme gazeuse, et le Fe sous forme de paille de fer. La page suivante donne l'enthalpie standard de formation d'un assez grand nombre de composés : [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_enthalpy\\_of\\_formation](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_of_formation).

1. On suppose que l'on a initialement dans le récipient une mole de chacun des composés. Quelles valeurs peut prendre l'avancement de la réaction  $\xi$  ?
2. On suppose maintenant que le récipient contient initialement une mole de  $\text{O}_2$  qui réagit entièrement et un excès de paille de fer. Déterminer la chaleur et le travail reçus par le système ainsi que la variation d'énergie interne.

**Exercice 2** *Variance*

La variance  $v$  d'un système est le nombre de paramètres intensifs qui peuvent être fixés librement par l'utilisateur. Ces paramètres intensifs sont pression, température, ainsi que les concentration des mélanges. Soit un système constitué de  $r$  substances dans  $m$  phases qui participent à  $n$  réactions chimiques. La variance  $v$  est obtenue en soustrayant les  $n$  contraintes additionnelles au nombre de degrés de liberté  $f$  déterminé par la règle des phases de Gibbs vue en série 7, exercice 4. La pression  $p$  et la température  $T$  ne sont pas fixées *a priori*.

1. Déterminer la variance du craquage du méthane décrit par la réaction chimique



2. Un système est constitué de trois phases et il y a une réaction chimique entre les substances. La variance est deux. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.
3. Un système est à température fixée et il est constitué de trois phases. Sa variance est de deux et il y a deux réactions chimiques entre les substances. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.
4. On considère un mélange d'eau sous trois formes : solides, liquide, gaz, quelle est la variance ?
5. Pour un mélange d'air et d'eau, avec l'eau sous forme liquide et gaz, quelle est la variance ? (c'est l'exemple de l'exercice sur la cocotte minute).
6. Pour un mélange d'air et d'eau, en présence d'eau sous forme solide, liquide et gazeuse et d'air sous forme gazeuse, quelle est la variance ? Considérons un récipient isolé contenant de l'eau liquide, de la glace et de l'air gazeux maintenu à  $p = 1$  atm. Que se passe-t-il si l'utilisateur fait passer la pression à 2 atm en diminuant le volume ?

**Exercice 3** *Stirling avec frottements (format examen)*

On s'intéresse à un moteur de Stirling fonctionnant avec une mole de gaz parfait. On rappelle que le cycle de Stirling est composé de deux isothermes et deux isochores. On appelle respectivement  $T_h$  et  $T_b$  les températures chaude et froide des isothermes. On notera A, B, C et D les points du cycle de manière que  $V_A$  soit le volume minimal et  $V_B$  le volume maximal.

- Tracez le cycle (réversible) dans un diagramme  $(p, V)$  ; identifiez le sens de parcours et les points ABCD.

Le piston moteur (qui est en jeu dans les isothermes) subit maintenant un frottement sec. On suppose les coefficients de frottement statiques et dynamiques égaux ; les frottements se traduisent par une force de norme  $F$  durant tout le trajet du piston, qui se fait sur une longueur  $l$ . Les transformations sont extrêmement lentes. On néglige la capacité calorifique du piston devant celle du gaz. La partie mobile du piston est calorifugée et ne permet pas d'échange de chaleur avec l'extérieur. Un régénérateur permet de recycler toute la chaleur entre les isochores.

- La transformation le long des isothermes est-elle réversible ? Justifier.
- Calculer les travaux  $W_{AB}$  et  $W_{CD}$  reçus par le gaz le long des isothermes, en tenant compte des frottements secs.
- Calculer  $Q$  et  $\Delta U$  le long de ces mêmes isothermes.
- Calculer  $\Delta S$  le long de ces mêmes isothermes.
- Calculer  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta S$  le long des isochores. Les résultats sont à donner en fonction de  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $c_V$ ,  $F$ ,  $l$  et  $R$  et à synthétiser dans le tableau ci-dessous.

	A $\longrightarrow$ B	B $\longrightarrow$ C	C $\longrightarrow$ D	D $\longrightarrow$ A
$W$	.....	.....	.....	.....
$Q$	.....	.....	.....	.....
$\Delta U$	.....	.....	.....	.....
$\Delta S$	.....	.....	.....	.....

- Quelle est la condition sur  $F$  pour que le moteur fonctionne ? Que se passe-t-il sinon ?
- En supposant cette condition remplie, quelle est l'efficacité  $\eta$  du moteur ?

#### Exercice 4 Machines thermiques en série

Supposons un système de deux moteurs thermiques en série, c'est-à-dire que l'énergie thermique produite par le premier moteur est directement injectée dans le deuxième. Soit  $\eta_1$  et  $\eta_2$  les efficacités respectives du premier et du deuxième moteur.

- L'efficacité totale du système est définie comme étant l'énergie mécanique totale fournie par le système divisé par l'énergie donnée au premier moteur. Prouver que l'efficacité  $\eta$  du système est donné par

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2$$

Nous supposons à partir de maintenant que les deux moteurs sont de type Carnot. Le premier moteur fonctionne entre les températures  $T_h$  et  $T_i$ , et le deuxième entre  $T_i$  et  $T_b$ . En terme de température :

- Quelle est l'efficacité du système entier ?

3. Y a-t-il amélioration de l'efficacité totale comparé à un unique moteur fonctionnant entre  $T_h$  et  $T_b$  ?
4. Quelle température  $T_i$  fait que les deux moteurs du système effectuent le même travail ?
5. Quelle température  $T_i$  fait que les deux moteurs du système aient la même efficacité ?

**Exercice 5** Dialogue avec mon jardinier

Un jour d'avril on relève les températures suivantes :

Heure	12h	14h	16h	18h	20h	22h	24h	2h	4h	6h
Température [°C]	19	20	18	13	8	4	1	-1	-2	1

L'humidité relative à 14h est de 30%.

1. Tracez l'allure de la température au cours du temps.
2. A quel moment la rosée va-t-elle se former ?
3. Quelle quantité d'eau par mètre carré va se condenser en rosée jusqu'au matin ? Comparer cela à une petite averse (0,1 mm). (il va falloir faire des estimations de certaines grandeurs non disponibles dans l'énoncé...)
4. Pourquoi le jardinier est-il content de voir la rosée même s'il a bien plu la veille ? *Données :*

— La pression de vapeur saturante suit entre 0 et 20°C la loi suivante :

$$P_{\text{sat}}(T) = a_0 + a_1 T,$$

avec  $a_0 = 531 \text{ Pa}$  et  $a_1 = 86 \text{ Pa}^\circ\text{C}^{-1}$ , et où la température de l'air  $T$  est donnée en °C.

- La chaleur latente de liquéfaction de la vapeur d'eau vaut  $L_{\text{liq}} = -500 \text{ cal g}^{-1}$ .  
— La capacité thermique massique de l'air vaut  $c = 240 \text{ cal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .