### TD: Changements d'états

#### I Isothermes d'Andrews

La figure ci-contre représente un ensemble de courbes expérimentales appelées isothermes d'Andrews, représentant la pression P d'une mole de fluide en fonction du volume **molaire**, pour différentes températures.

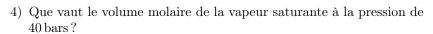


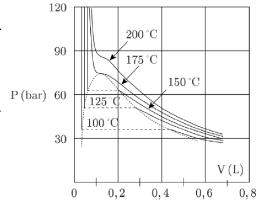
- 2) Indiquer la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.
- 3) Préciser l'état physique et calculer, s'ils sont définis, les titres massiques  $x_V$  et  $x_L$  de la vapeur et du liquide pour :

a - 
$$V_m = 0.6 \,\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$$
 et  $T = 110 \,\mathrm{^{\circ}C}$ ;

b - 
$$P = 110 \,\text{bars et } T = 200 \,^{\circ}\text{C};$$

$$c - V_m = 0.2 \,L \cdot mol^{-1} \text{ et } T = 125 \,^{\circ}\text{C}.$$





#### II | Calorimétries

#### Données

$$c_{\rm eau} = 4185\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}} \text{ et } \Delta h_{\rm fus} = 335\,\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}.$$

## II/A Première expérience

Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique  $C=150\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ , on place  $m=100\,\mathrm{g}$  d'eau à la température  $\theta=18\,^\circ\mathrm{C}$  en équilibre thermique avec le vase intérieur et une masse  $m_g=25\,\mathrm{g}$  de glace sèche à 0°C. Calculer la température d'équilibre.

#### II/B Seconde expérience

Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique  $C=246\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ , on place  $m=100\,\mathrm{g}$  d'eau à la température  $\theta=18\,^\circ\mathrm{C}$  en équilibre thermique avec le vase intérieur et une masse  $m_g=50\,\mathrm{g}$  de glace sèche à 0°C. Déterminer la température d'équilibre. Quelle proportion de glace a fondu?

#### III Stockage d'eau chaude

Une masse  $m=100\,\mathrm{kg}$  d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume  $V_0=200\,\mathrm{L}$ , que l'on modélise comme étant indéformable. Pour simplifier, on ne tient pas compte de l'air contenu dans la cuve en plus de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau normalement maintenue à  $T_0=60\,\mathrm{^{\circ}C}$  passe à  $T=500\,\mathrm{^{\circ}C}$ .

La vapeur d'eau est modélisée par un gaz parfait. On tient compte de la légère compressibilité et dilatabilité de l'eau liquide par une équation d'état de la forme :

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha (T - T_0) - \chi_T (P - P_0) \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} \alpha = 3.0 \times 10^{-4} \,\text{K}^{-1} \\ \chi_T = 5.0 \times 10^{-10} \,\text{Pa}^{-1} \end{cases}$$

- 1) Identifiez, sur le diagramme de Clapeyron, la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, le point critique et les différentes phases dans lesquelles se trouve l'eau.
- 2) Montrez que pour un équilibre liquide-vapeur, on a :

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} = \frac{v - v_l}{v_g - v_\ell}$$

où  $m_g$  représente la masse d'eau sous la forme vapeur,  $m_\ell$ , la masse d'eau sous forme de liquide, v, le volume massique du mélange,  $v_g$  et  $v_l$ , les volumes massiques des phases vapeur et liquide.

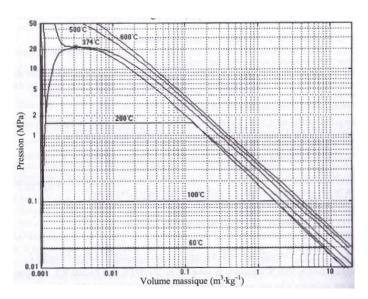


FIGURE 6.1 – Diagramme de Clapeyron (P,v) de l'eau. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60 à 600 °C. Attention, les échelles sont logarithmiques.

- 3) En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.
- 4) Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel? Déterminer la pression P correspondante. Commenter.
- 5) La soupape de sécurité permet au fur et à mesure du chauffage de laisser de la vapeur d'eau s'échapper : la cuve est finalement presque vide et ne contient plus que  $m_0 = 400 \,\mathrm{g}$  d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

# IV Cycle de RANKINE

Un moteur fonctionne avec une masse m d'eau. Cette masse d'eau subit les transformations suivantes :

- $\Diamond$  AB : isotherme (A liquide saturant à  $T_1$  et  $P_1$ ; B à  $P_2$ );
- $\Diamond$  BC : échauffement réversible isobare qui amène l'eau à la température  $T_2$  (C liquide saturant);
- $\diamond$  CD: vaporisation totale sous la pression  $P_2$  et à la température  $T_2$ ;
- $\Diamond$  DE : détente adiabatique réversible jusqu'à la température  $T_1$ ;
- $\diamond$  EA : liquéfaction totale à la température  $T_1$ .

La capacité thermique massique de l'eau liquide vaut  $c_{\text{liq}} = 4.18 \,\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Dans le tableau suivant, on donne les caractéristiques des points se trouvant sur la courbe de saturation aux pressions  $P_1$  et  $P_2$ .

	P (bar)	T(K)	$v_l \; (\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kg}^{-1})$	$v_g \ (\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kg}^{-1})$	$h_l \; (\mathrm{kJ \cdot kg^{-1}})$	$h_g \; (\mathrm{kJ \cdot kg^{-1}})$
$P_1$ $P_2$	0,250 $1,208$	338,15 378,15	$1,02 \times 10^{-3} \\ 1,05 \times 10^{-3}$	6,202 1,419	272,02 $440,17$	2618,4 2683,7

La variation d'entropie massique d'un liquide pour une transformation d'une température  $T_A$  à une température  $T_B$  s'exprime

$$\Delta s_{AB} = s_B - s_A = c_{\text{liq}} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right)$$

La variation d'entropie massique lors d'un changement d'état est :

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$$

avec  $\Delta h$  la variation d'enthalpie massique lors du changement d'état et T la température du changement d'état.

- 1) Tracer l'allure de deux isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron. On fera apparaître la courbe de saturation. Dessiner l'allure du cycle sur ce même diagramme.
- 2) a Montrer que la variation  $s_B s_A$  est nulle.

- b Exprimer  $s_C s_B$  en fonction de  $c_{liq}$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .
- c Exprimer  $s_D s_C$  en fonction de  $h_g(T_2), h_l(T_2)$  et  $T_2$ .
- d Calculer  $s_E s_D$ .
- 3) Énoncer le théorème des moments.
- 4) Soit x la fraction massique de vapeur en E. On admet que l'on peut appliquer le théorème des moments pour l'entropie. Déterminer x littéralement puis numériquement.
- 5) Calculer les transferts thermiques massiques échangés lors des transformations BCD et EA.
- 6) Déterminer le rendement du cycle. Application numérique.

# V Résolution de problème : coca-cola

Par une chaude journée d'été, vous avez oublié de mettre votre soda au frais. Combien de glaçons faut-il ajouter pour que sa température descende à  $5\,^{\circ}\mathrm{C}$ ?