

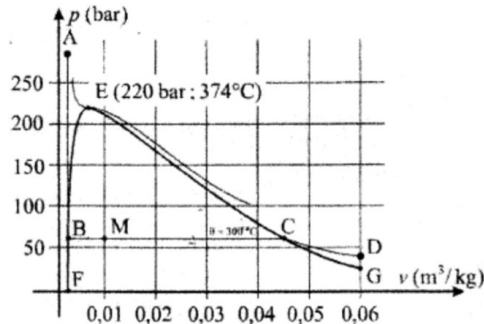
Chapitre 5. Thermodynamique des changements d'état

TD 20

Capacités exigibles
Analyser un diagramme de phase expérimental (p, T).
Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
Positionner les phases dans les diagrammes (p, T) et (p, v).
Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales
Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (p, v)
Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.
Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$

Ex. 1. Lecture d'un diagramme de Clapeyron (Imp : ** / Niv : *)

La courbe ci-contre est le diagramme de phase de l'eau dans le diagramme de Clapeyron donnant la pression p en bar en fonction du volume massique v en m^3/kg .



- Est-il possible d'obtenir de l'eau liquide à une température supérieure à 100°C ? Si oui, comment faut-il procéder?
- Le long de de l'isotherme $T = 300^\circ\text{C}$ entre les points A et B quel est l'état physique de l'eau?
- Même question entre les points C et D puis entre les points B et C .
- Identifier sur le diagramme les courbes de rosée et d'ébullition ainsi que le point critique.
- On considère un système constitué d'eau, de masse totale m , dont le point figuratif est M sur le diagramme.
Montrer que les fractions massiques d'eau sous forme liquide x_l et sous forme vapeur x_v peuvent s'exprimer en fonction des longueurs des segments BM , MC et BC .
- Pour un kilogramme d'eau dans l'état du point figuratif M déterminer la masse et le volume de chacune des phases.
- Même question pour un système dont le point figuratif est B puis C .

Réponses : 1. $p > 1 \text{ bar}$; 2. $A-B$ liquide; 3. $C-D$: vapeur sèche, $B-C$ mélange liquide+vapeur
4. rosée : $E-G$, ébullition $F-E$, point critique E 5. $x_l = \frac{MC}{BC}$, $x_v = \frac{BM}{BC}$ 6. $x_v = 0,2$ $x_l = 0,8$
7. en B $x_l = 1$, $x_v = 0$, en C $x_l = 0$, $x_v = 1$

Ex. 2. Camion citerne (Imp : * / Niv : *)

La citerne d'un camion transporte de l'argon pressurisé sous forme d'un mélange liquide+vapeur. Dans les conditions de stockage le mélange a une masse $m = 180 \text{ kg}$ et un volume $V = 100 \text{ m}^3$. De plus, toujours dans ces conditions, l'argon liquide occupe un volume de $v_l = 0,7 \text{ L/kg}$ et l'argon gazeux occupe un volume de $v_v = 592 \text{ L/kg}$.

- Exprimer la fraction massique x_l d'argon présent sous forme liquide dans le mélange. Application numérique.
- Exprimer la fraction massique x_v d'argon présent sous forme de vapeur dans le mélange. Application numérique.
- Calculer la masse volumique de l'argon liquide et de l'argon gazeux. Commenter.

Réponses : 1. $x_l = \frac{V - mv_v}{m(v_l - v_v)} = 6,2\%$ 2. $x_v = \frac{V - mv_l}{m(v_v - v_l)} = 93,8\%$ 3. $\rho_l = 1,4 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$, $\rho_v = 1,7 \text{ kg/m}^3 \gg \rho_l$

Ex. 3. Fusion de la glace. (Imp : *** / Niv : **)

Soit $m = 1 \text{ g}$ de glace à la température $T_1 = 250 \text{ K}$. On chauffe cette glace, sous pression extérieure constante, pour la transformer en eau liquide à la température $T_2 = 300 \text{ K}$. Calculer les variations d'enthalpie et d'entropie ΔH et ΔS au cours de cette transformation.

Données :

capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

capacité thermique massique de l'eau $c_l = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

enthalpie massique de fusion de la glace à 273 K $L_f = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Réponses : $\Delta H = 496 \text{ J}$; $\Delta S = 1,81 \text{ J/K}$

Ex. 4. Mélange eau-glace (Imp : ** / Niv : **)

On mélange sous pression $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$, une masse m_1 d'eau liquide à $T_1 = 300 \text{ K}$ et une masse m_2 de glace à $T_2 = 270 \text{ K}$. Le récipient est calorifugé, donc on suppose que la transformation est adiabatique et isobare.

Données :

capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

capacité thermique massique de l'eau $c_l = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

enthalpie massique de fusion de la glace à 273 K $L_f = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

- À partir de quelle valeur du rapport m_1/m_2 l'eau est-elle intégralement liquide dans l'état final?

- Même question pour un état final solide.
- Entre les deux valeurs trouvées précédemment, quel est l'état du système à l'équilibre ?

Réponses : 1. $m_1/m_2 \geq \frac{L_f + c_g(T_f - T_2)}{c_l(T_1 - T_f)} = 3$; 2. $m_1/m_2 \leq \frac{c_g(T_f - T_2)}{L_f + c_l(T_1 - T_f)} = 0,014$; 3. mélange liquide+solide donc les proportions dépendent de m_1/m_2

Ex. 5. Compression isotherme de vapeur (Imp : ** / Niv : ***)

A $T_0 = 293$ K, la pression de vapeur saturante de l'eau est $p_{sat}(\text{H}_2\text{O}) = 2,333.10^3$ Pa. Un récipient de volume $V_0 = 10$ L contient $m_0 = 0,1$ g d'eau liquide et $m_0 = 0,1$ g d'air ; la température est $T_0 = 293$ K. On négligera le volume de liquide devant le volume des gaz qui sont assimilés à des gaz parfaits.

Données : Masses molaires : $M_0 = 16$ g/mol, $M_H = 1$ g/mol, $M_{air} = 29$ g/mol

- L'eau est-elle entièrement sous forme vapeur ? Quelle est la pression partielle p'_0 de l'air ?
- On comprime ce système de façon isotherme et quasi-statique jusqu'au volume $V_2 = 1$ L. Calculer le travail fourni par le milieu extérieur au cours de cette compression.

Réponses : 1. Calculer la pression de la vapeur et comparer à p_{sat} , eau entièrement sous forme vapeur ; 2. $W = 5,1$ J

Ex. 6. Enthalpie d'un mélange liquide-gaz (Imp : * / Niv : **)

Un récipient de volume V contient une masse totale $m = 1$ kg d'eau sous les états liquide et gazeux, et sous la pression totale $p_0 = 10$ bar. L'eau liquide occupe un volume $V/2$.

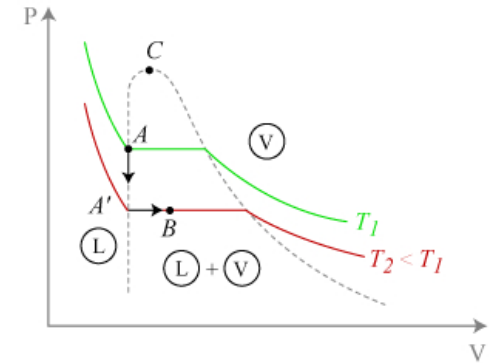
Données : volumes massiques à $p = 10$ bar : $v_l = 1,127.10^{-3}$ m³/kg, $v_v = 0,1943$ m³/kg

- Déterminer la masse de vapeur d'eau.
- Calculer l'enthalpie du mélange. On donne, en prenant pour origine des enthalpies celle du point triple et sous 10 bar, les enthalpies massiques suivantes : $h_l = 762,6$ kJ/kg ; $h_v = 2776,2$ kJ/kg.

Réponses : 1. $m_v = 5,77$ g 2. $H = 774$ kJ

Ex. 7. Détendeur d'une machine frigorifique (Imp : *** / Niv : ***)

Dans le détendeur d'une machine frigorifique à écoulement de fluide, un fluide frigorigène de type CFC (chlorofluorocarbène) se refroidit et se vaporise partiellement. Ce détendeur est supposé calorifugé, et ne contient aucune partie mobile, si bien que le fluide ne reçoit pas d'autre travail que celui des forces de pression qui assurent l'écoulement.



Le fluide y pénètre à la température T_1 et à la pression $p_1 = p_{sat}(T_1)$ égale à la pression de vapeur saturante du CFC à cette température. Le mélange qui sort du détendeur est à la température T_2 et à la pression $p_2 = p_{sat}(T_2)$. Cette transformation est représentée entre les points A et B dans le diagramme de Clapeyron ci-contre. Le volume massique du CFC est supposé constant le long de la courbe de saturation.

On raisonne sur un système fermé constitué d'une masse m de CFC traversant le détendeur.

Données :

$T_1 = 305$ K ; $T_2 = 280$ K ;

capacité thermique massique du CFC liquide $c = 1,32$ kJ.K⁻¹.kg⁻¹

enthalpie massique de vaporisation à T_2 : $L_{vap} = 200$ kJ/kg

- Montrer que le passage au travers du détendeur est isenthalpique, c'est-à-dire que l'enthalpie du système ne varie pas.
- Déterminer la fraction x de CFC qui s'est vaporisée au cours de la détente. On pourra raisonner sur une transformation impliquant le point A' indiqué sur le diagramme de Clapeyron.

Réponses : 1. appliquer le 1er principe 2. $x = 16,5\%$