

TRAVAUX DIRIGÉS N°3 DE THERMODYNAMIQUE**Changements d'état du corps pur****Questions de cours à savoir refaire**

États de la matière et diagramme de phase (P, T) . Pression d'équilibre, pression de vapeur saturante. Variables d'état (n, T, x_B) d'un corps pur diphasé, volume massique et volume molaire. Enthalpie et entropie d'un corps pur diphasé et de changement d'état. Étude de l'équilibre liquide-vapeur dans le diagramme de Clapeyron (P, v) , courbe de saturation et loi des moments.

Exercice 1 : Fonte d'un glaçon dans de l'eau

On plonge un glaçon de $m_1 = 10 \text{ g}$ à la température $T_1 = -15^\circ\text{C}$ dans un récipient calorifugé contenant 15 cl d'eau à $T_2 = 10^\circ\text{C}$. On donne $c_{\text{glace}} = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fus}}) = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

1. Déterminer la température finale T_f après fonte du glaçon. Quelle masse minimale doit peser le glaçon pour qu'il reste de la glace à l'état final ?
2. On suppose que la masse du glaçon est supérieure à cette valeur. Déterminer la fraction x_L du glaçon qui va fondre pour $m_1 = 30 \text{ g}$. À partir de quelle masse le glaçon est-il suffisamment gros pour commencer à congeler l'eau ?

Exercice 2 : Faire bouillir de l'eau

Quelle quantité d'énergie Q faut-il apporter pour vaporiser intégralement 1 L d'eau d'une température initiale $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à une température finale $T_2 = 150^\circ\text{C}$ sous une pression extérieure constante $P_0 = 1 \text{ bar}$ (dans un piston par exemple) ? On assimilera la vapeur d'eau à un GP diatomique ($\gamma = 1,4$) et on donne $\Delta_{\text{vap}} h(T_{\text{vap}}) = 2,26.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Calculer le travail des forces de pression lors du changement d'état à 100°C .

Exercice 3 : Eau surfondue

On considère un tube à essai contenant une masse m d'eau surfondue à une température T_i inférieure à $T_{\text{fus}} = 273 \text{ K}$, température de fusion de l'eau sous $P_0 = 1 \text{ bar}$. En frappant légèrement le tube, on fait cesser la surfusion. Une partie de l'eau se solidifie quasi-instantanément et une fraction x_L reste liquide. On donne $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fus}}) = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

1. Déterminer la fraction x_L d'eau liquide à l'état final. En déduire un encadrement de T_i pour qu'il reste du liquide.
2. En déduire l'entropie créée lors de cette transformation. Conclure.

Exercice 4 : Limite basse pression du gaz de Van der Waals

On considère un gaz de Van der Waals d'équation $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$.

1. Montrer que, pour des pressions faibles, $PV_m \approx RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right)$ au premier ordre.
2. Donner l'expression de la température de Mariotte T_m à laquelle ce gaz se comporte comme un GP.
3. En déduire l'allure des isothermes à $T = 20^\circ\text{C}$ de H_2 et N_2 dans le diagramme d'Amagat sachant que $T_m(H_2) = 112\text{ K}$ et $T_m(N_2) = 400\text{ K}$.

Exercice 5 : Vaporisation réversible ou irréversible

On vaporise une masse $m = 1\text{ g}$ d'eau liquide de deux manières :

— la masse m est enfermée à 100°C sous la pression atmosphérique dans un cylindre fermé par un piston. Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et on s'arrête dès que toute l'eau est vaporisée. Le volume est alors égal à $V = 1,67\text{ L}$.

— On introduit rapidement la masse d'eau liquide initialement à 100°C dans un récipient fermé de même température, de volume $V = 1,67\text{ L}$, initialement vide.

L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100°C vaut $\Delta_{\text{vap}}h = 2,25 \cdot 10^3\text{ kJ.kg}^{-1}$.

1. Pour chacun des processus donnés, calculer le transfert thermique fourni par le thermostat et les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie de l'eau.
2. Calculer l'entropie créée lors du processus irréversible.

Exercice 6 : Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'eau

On place sur une balance un récipient calorifugé contenant de l'eau maintenue en ébullition par une résistance électrique parcourue par un courant constant. La vapeur formée s'échappe par un orifice dans l'atmosphère extérieure à pression normale. Au cours d'une durée $t_1 = 400\text{ s}$, le système perd une masse $m = 2\text{ g}$ d'eau pour une puissance fournie $P_1 = 12,5\text{ W}$. Une même masse s'évapore en $t_2 = 269\text{ s}$ pour une puissance $P_2 = 18\text{ W}$.

1. On suppose dans un premier temps que les pertes thermiques sont négligeables. Calculer l'enthalpie massique de vaporisation ℓ_{vap} de l'eau à 100°C pour les deux expériences. Commenter.
2. On considère un terme constant P_f de puissance thermique perdue par les fuites. Avec ce nouveau modèle, établir la nouvelle valeur de ℓ_{vap} et estimer la puissance perdue P_f .

Exercice 7 : Liquéfaction du dioxyde de carbone

Un cylindre à parois diathermanes contient du dioxyde de carbone CO_2 et se trouve constamment en contact avec un thermostat à $T_0 = 0^\circ\text{C}$. Le système considéré est le dioxyde de carbone. La pression initiale du gaz est $P_0 = 1\text{ bar}$ et son volume est $V_i = 100\text{ L}$. On réduit de façon réversible le volume du fluide jusqu'à $V_f = 1\text{ L}$. Dans la phase vapeur, on assimilera le gaz CO_2 à un gaz parfait.

1. Préciser l'état physique du système dans les états initial et final. On raisonnera sur le volume massique du gaz.

2. Représenter la transformation considérée dans le diagramme de Clapeyron (P, v) avec P en bar et v en L.kg^{-1} . On précisera par des flèches le sens des transformations.
 3. À quelle pression P_{sat} a lieu le début de la condensation ? Commenter un éventuel écart avec la valeur expérimentale de la pression de vapeur saturante du CO_2 à 0°C : $P_{\text{sat}}^{\text{exp}} : 34,6.10^5 \text{ Pa}$. On gardera par la suite la valeur de P_{sat} calculée.
 4. Quel est la fraction massique en vapeur x_v à la fin de l'expérience ?
 5. Calculer le travail de compression reçu par le dioxyde de carbone au cours de cette expérience.
 6. Calculer la variation d'enthalpie ΔH ainsi que la variation d'énergie interne ΔU et en déduire le transfert thermique Q reçu au cours de l'expérience.
 7. Calculer la variation d'entropie ΔS du système au cours de cette transformation. Déterminer l'entropie créée S_c . Commenter. On rappelle que l'entropie d'un gaz parfait vaut $S(T, V) = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$ avec S_0 une constante.
 8. On bloque le volume du cylindre dans l'état final précédent à $V = 1 \text{ L}$. Un échauffement accidentel du système risque-t-il de provoquer une explosion ? Expliquer.
- On donne la masse molaire du CO_2 : $M = 44.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$, le volume massique de la vapeur saturante à 0°C : $v_v = 0,0104 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$, la masse volumique du liquide de saturation à 0°C : $\rho_L = 912 \text{ kg.m}^{-3}$ et la chaleur latente de vaporisation : $\ell_{\text{vap}} = 232 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à 0°C .

Exercice 8 : Entropie d'un gaz de Van der Waals ()**

Un gaz de Van der Waals ($C_{vm} = \text{cste}$) vérifie l'équation d'état $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

et une énergie interne $U(T, V)$ dont la variation vaut $dU = nC_{vm}dT + \frac{n^2 a}{V^2}dV$.

1. Établir l'expression de l'entropie du gaz à partir de l'identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$.
2. Calculer sa variation dans une détente de Joule-Gay Lussac l'amenant de (T_0, V_0) à $(T_f, 2V_0)$. On déterminera T_f à l'aide du premier principe.