

Corrigé exercice 1 : MACHINES THERMIQUES

1 Compression avec changement d'état (rév. MPSI)

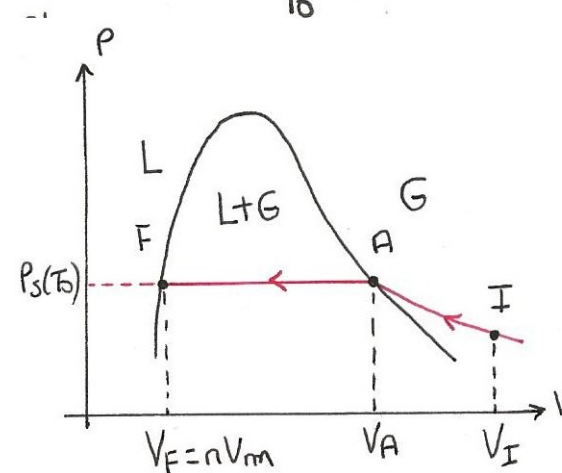
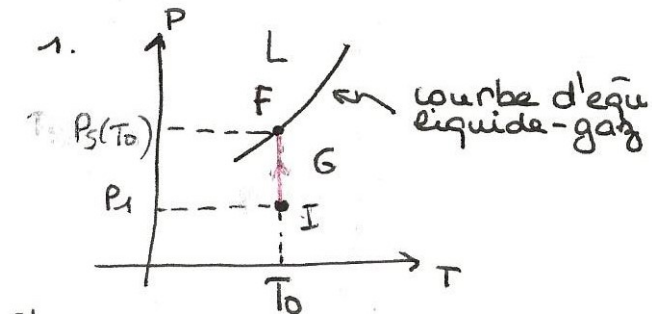
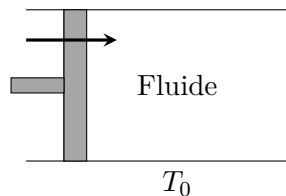
Une mole de gaz est placée dans une enceinte à paroi diathermane, en contact avec un thermostat de température $T_0 = 423\text{ K}$ inférieure à sa température critique T_C . À l'aide d'un piston mobile, on réduit progressivement le volume du gaz jusqu'à obtenir sa liquéfaction totale. La pression initiale du gaz est $P_1 = 1,0\text{ bar}$.

Données :

- Pression de vapeur saturante à T_0 : $P_s(T_0) = 5,0\text{ bar}$;
- Enthalpie molaire de vaporisation : $\Delta_{vap}H_m = 38\text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Le gaz, y compris saturant, est assimilé à un gaz parfait ;
- Le liquide est assimilé à une phase condensée idéale, de volume molaire $V_m = 1,8.10^{-2}\text{ L}$.

1. Représenter l'évolution du système dans le diagramme (P,T) , puis dans le diagramme de Clapeyron.

Pour commencer, on a la situation suivante :



2. Calculer le travail W et la chaleur Q échangés par le système et le milieu extérieur au cours de cette transformation. On distinguera deux étapes.

On décompose la transformation en deux étapes : $I \rightarrow A$ puis $A \rightarrow F$.

- $I \rightarrow A$: compression du gaz parfait. On va supposer la transformation réversible (quasistatique sans frottements) en nous basant sur l'indication "...réduire progressivement ..." (énoncé peu explicite sur ce point). On a donc une

compression isotherme réversible à la température T_0 :

$$\begin{aligned} W_{I \rightarrow A} &= - \int_{V_I}^{V_A} P \, dV = - \int_{V_I}^{V_A} \frac{nRT_0}{V} \, dV \\ &= -nRT_0 \ln \left(\frac{V_A}{V_I} \right) \end{aligned}$$

Or :

$$\frac{V_A}{V_I} = \frac{nRT_0}{P_s(T_0)} \frac{P_1}{nRT_0} = \frac{P_1}{P_s(T_0)}$$

d'où :

$$W_{I \rightarrow A} = nRT_0 \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right)$$

- $A \rightarrow B$: liquéfaction isotherme et isobare du gaz à T_0 et sous $P_s(T_0)$:

$$W_{A \rightarrow F} = - \int_{V_A}^{nV_m} P_s(T_0) \, dV = -P_s(T_0) (nV_m - V_A)$$

avec $P_s(T_0)V_A = nRT_0$ et donc :

$$W_{A \rightarrow F} = nRT_0 - nP_s(T_0)V_m$$

Finalement, on trouve :

$$W = nRT_0 \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right) + nRT_0 - nP_s(T_0)V_m$$

A.N. : $n = 1$ mol donc $W_{I \rightarrow F} = 9,2 \text{ kJ} > 0$: travail reçu par le gaz.

Pour calculer Q , on somme les chaleurs échangées au cours des deux étapes :

- $I \rightarrow A$: compression isotherme du gaz parfait donc $\Delta U = 0$ (l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : 1^{ère} loi de Joule) :

$$Q_{I \rightarrow A} = \Delta U - W_{I \rightarrow A} = -W_{I \rightarrow A} = -nRT_0 \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right)$$

- $A \rightarrow F$: liquéfaction isotherme et isobare du gaz. La chaleur échangée est mesurée par la variation d'enthalpie :

$$\begin{aligned} Q_{I \rightarrow A} &= H_F - H_A \\ &= - [nH_{m,\text{gaz}}(T_0, P_s(T_0)) - nH_{m,\text{liq}}(T_0, P_s(T_0))] \\ &= -n \Delta_{\text{vap}} H_m \end{aligned}$$

puisque par définition l'enthalpie molaire de vaporisation est :

$$\Delta_{\text{vap}} H = H_{m,\text{gaz}}(T_0, P_s(T_0)) - H_{m,\text{liq}}(T_0, P_s(T_0))$$

où H_m est l'enthalpie molaire.

Remarque : si on raisonnait sur une masse de 1 kg à la place d'une mole, on aurait :

$$Q_{I \rightarrow A} = -\Delta_{\text{vap}} h = - [h_{\text{gaz}}(T_0, P_s(T_0)) - h_{\text{liq}}(T_0, P_s(T_0))]$$

avec $\Delta_{\text{vap}} h$ enthalpie massique de vaporisation.

Finalement, on obtient :

$$Q = -nRT_0 \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right) - n \Delta_{\text{vap}} H_m$$

A.N. : $Q = -44 \text{ kJ} < 0$: chaleur cédée par le gaz au thermostat.

3. Calculer la variation d'entropie du système au cours de cette transformation. Quelle est l'entropie échangée ? L'entropie créée ?

On décompose la variation d'entropie :

$$\Delta S = (S_F - S_A) + (S_A - S_I)$$

avec :

- Pour un changement de phase isobare et isotherme à la température T_0 , on a la relation de cours (voir MPSI) :

$$S_F - S_A = \frac{-n\Delta_{\text{vap}}H_m}{T_0}$$

- Pour la variation d'entropie du gaz on utilise l'expression donnée (avec n mole donc une masse nM) :

$$S_A - S_I = -nR \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right)$$

et finalement :

$$\Delta S = \frac{-n\Delta_{\text{vap}}H_m}{T_0} - nR \ln \left(\frac{P_s(T_0)}{P_1} \right)$$

A.N. : $\Delta S = -1,0 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}$.

On applique ensuite le second principe au fluide :

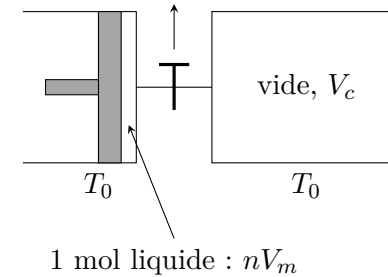
$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{avec} \quad S_c = 0 \quad (\text{réversible})$$

et donc :

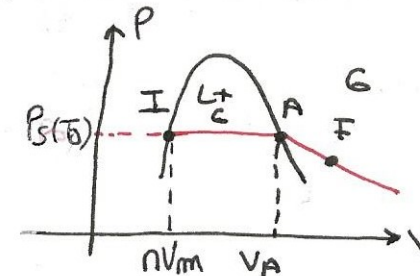
$$S_e = \Delta S$$

4. Partant de l'état final précédent, on bloque le piston puis on ouvre l'accès à une enceinte initialement vide de volume $V_c = 5,0 \text{ L}$. Le volume du tube qui relie les deux parties est négligeable.

a) À quelle condition sur V_c le liquide peut-il se vaporiser totalement au cours de cette détente ?



Dans le nouvel état final (que l'on notera F), la température du fluide est à nouveau T_0 puisqu'il y a équilibre thermique avec le thermostat. Le volume occupé est alors : $V_F = nV_m + V_c$.



Le point F représentatif de l'état final est donc situé quelquepart sur l'isotherme T_0 . Pour que tout le liquide soit vaporisé, il est nécessaire que :

$$V_F \geq V_A = \frac{nRT_0}{P_s(T_0)}$$

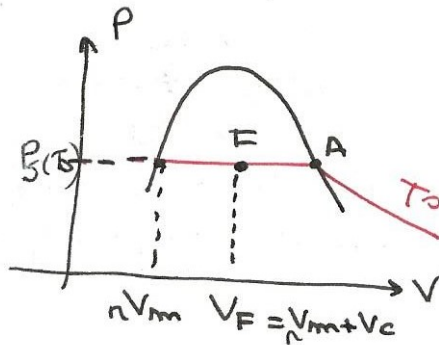
donc

$$nV_m + V_c \geq \frac{nRT_0}{P_s(T_0)} \iff V_c \geq \frac{nRT_0}{P_s(T_0)} - nV_m$$

A.N. : $V_c \geq 7,0$ L

- b) Exprimer la fraction molaire de liquide à l'issue de la détente dans le cas où la condition précédente n'est pas remplie. Comment représenter précisément le point final F dans le diagramme de Clapeyron ?

On suppose donc que $V_c < 7,0$ L. Le point final F représentatif de l'état du fluide est donc situé sur le palier de l'équilibre liquide - vapeur à T_0 et sous la pression $P_s(T_0)$.



On applique le théorème des moments avec le volume V . Comme on raisonne avec des moles pour exprimer les quantités de matière, on utilise la fraction molaire en liquide à la place de la fraction massique ainsi que les volumes molaires :

$$\begin{aligned} V_F &= nV_m + V_c = n [x_\ell V_m + (1 - x_\ell) V_{m,gaz}(T_0, P_s(T_0))] \\ &= n \left[x_\ell V_m + (1 - x_\ell) \frac{RT_0}{P_s(T_0)} \right] \end{aligned}$$

d'où :

$$x_\ell = \frac{V_m + V_c/n - RT_0/P_s(T_0)}{V_m - RT_0/P_s(T_0)}$$

A.N. avec $V_c = 5,0$ L : $x_\ell = 0,29$