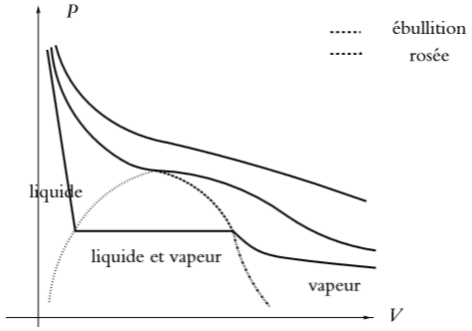
TD Changements d'états - Correction

Exercice 1 : Transitions (214, 215, 216, 217)

1. Le domaine (1) est le domaine de stabilité de la phase solide, (2) celui de la phase liquide et (3) celui de la phase gazeuse. Le point (B) est le point critique au-delà duquel on ne distingue plus les phases liquide et vapeur : on a une phase fluide. Le point (E) est le point triple, en ce point coexistent les trois phases.
2. La pression de vapeur saturante est la pression d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée; elle ne dépend que de la température.
3. Le passage de la vapeur au liquide s'appelle liquéfaction.
4. 

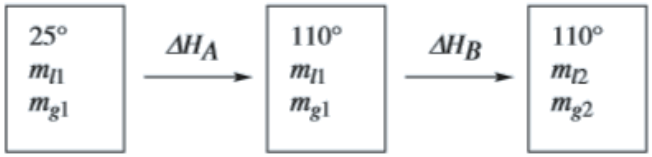
5. Les vapeurs étant considérés comme des GP, on en déduit $m_{max} = \frac{M_{eau} p_s V}{RT}$
6. Si $m < m_{max}$, on a de la vapeur car cela correspond à $p < p_s$
7. On n'a que du gaz si $p < p_s$ soit $V > V_{lim} = \frac{mRT}{M_{eau} p_s}$
8. Le titre de vapeur est $x_{vap} = \frac{m_{max}}{m} = \frac{M_{eau} p_s V}{mRT}$

Exercice 2 : Tables (215, 217, 233)

t(°C)	s_g (kJkg^{-1}K^{-1})
25	8,556
100	7,350
110	7,233
150	6,832

1. Dans les conditions de l'équilibre isotherme et isobare $\Delta h = T\Delta s$ d'où $s_g = s_l + \frac{h_g - h_l}{T}$.
2. Entre $25°C$ et $120°C$, v_l varie de 6 % alors que le volume est constant pour une phase condensée idéale. De plus on a $\frac{pv_g}{T} = cst$.
   Si le modèle est correct $s_l(T) = Cln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ avec $T_0 = 273{,}15K$.
   Examinons les valeurs expérimentales de $f_1(T) = \frac{s_l(T)}{ln\left(\frac{T}{T_0}\right)}$ alors $f_1(25°C) = 4{,}1895kJ/K/kg$ et $f_1(110°C) = 4{,}1899kJ/K/kg$. L'accord est excellent.
   Si la vapeur est un GP, alors $\frac{P_{sat} v_g}{T} = \frac{R}{M}$ est constant. Examinons les valeurs expérimentales de $f_2(T) = \frac{P_{sat} v_g}{T}$ alors $f_2(25°C) = 461J/K/kg$ et $f_2(110°C) = 452J/K/kg$. L'accord est bon.
3. On suppose que, la quantité d'eau vaporisée étant faible, le volume occupé par le gaz est constant, soit $V_g = 9{,}90\ L$. Affectons l'indice 1 à l'état initial et l'indice 2 à l'état final.
   $p_1 = 0{,}0317\ bar$; $m_{g1} = \frac{V_g}{V_{gl}} = 0{,}228g \Longrightarrow m_{l1} = 99{,}77g \Longrightarrow V_{l1} = 0{,}0998L$. L'erreur sur les volumes est de l'ordre de $2.10^{-4}L$, soit une erreur relative de 2.10^{-5} sur V_g.
   À l'état final : $p_2 = 1{,}4326\ bar$, $m_{g2} = \frac{V_g}{2} = 8{,}182g \Longrightarrow m_{l2} = 91{,}2g \Longrightarrow V_{l2} = 0{,}0912L$. L'approximation sur le volume V_{g2} est encore justifiée à 8.10^{-4} près en valeur relative. Si on s'en tient à une précision de l'ordre de 0,1 %, cette hypothèse est légitime.
   Pour une évolution isochore, le transfert thermique est égal à la variation d'énergie interne, donc : $Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - V(P2 - P1)$.

Évaluons ΔH en imaginant une suite de deux transformations fictives ayant même état initial et même état final.



$\Delta H_A = m_{l1}(h_{l2} - h_{l1}) + m_{g1}(h_{g2} - h_{g1}) = 35{,}60kJ$
$\Delta H_B = l_{v2}(m_{g2} - m_{g1}) = (h_{g2} - h_{l2})(m_{g2} - m_{g1}) = 17{,}73kJ$
On en déduit $\Delta H = \Delta HA + \Delta HB$ puis $Q = 51{,}9\ kJ$. L'erreur relative sur les masses dans l'état final est de l'ordre de l'erreur relative sur V_{l2}, soit de l'ordre de 0,1%. Le troisième chiffre significatif est donc crédible.

4. On reconnaît une détente de Joule-Thomson, qui conserve la fonction enthalpie. Faisons l'hypothèse que le fluide sortant est un mélange liquide/vapeur en équilibre interne de titre en vapeur x_2. Il est à la température de $100°C$ (T_2). L'enthalpie d'une masse m de ce fluide a pour expression : $H = m_{l2}\ h_{l2} + \ m_{g2}\ h_{g2} = \ m[(1-x_2)h_l + x_2 h_g]$.
Son enthalpie massique est : $h = h_l + \ x(h_g - h_l)$. Le titre x_2 est donc solution de l'équation : $h_{l1} = h_{l2} + x_2\ (h_{g2} - h_{l2})$. On obtient : $x_2 = 0{,}10$. $1\ g$ de fluide sortant contient 0,1 g de vapeur et 0,9 g de liquide. La valeur trouvée étant comprise entre 0 et 1, l'hypothèse est validée.
5. La détente lente est une suite continue d'états d'équilibre. On peut l'assimiler à une adiabatique réversible, c'est-à-dire à une isentropique. Écrivons l'égalité de l'entropie initiale S_1 et de l'entropie finale S_2. L'état initial est composé de vapeur saturante, à $100°C$.
$V_1 = m\ v_{g1} = 1{,}67\ L$ et $S_1 = m\ s_{g1}$.
L'état final est un état d'équilibre de température $25°C$ et de titre en vapeur x_2 inconnu. Son entropie est : $S_2 = m[s_{l2}\ + x_2(s_{g2} - s_{l2})]$. Il suffit d'égaler les deux valeurs de l'entropie et on obtient : $x_2 = 0{,}74$.
On en déduit $V_2 = m(0{,}74\ v_{g2} + 0{,}26\ v_{l2})$ soit : $V_2 = 32\ L$.

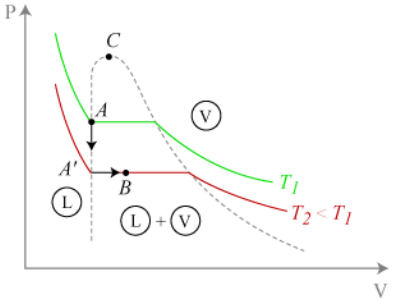
Exercice 3 : Calorimétrie (233)

La méthode des mélanges.
<u>État initial</u> : calorimètre de capacité thermique C_{cal} à la température T_1 + masse m_1 d'eau (capacité thermique massique c_{eau}) à la température T_1. On plonge dans l'eau de la glace de capacité thermique massique c_{glace}, de masse m_2 à la température $T_2 < 0°C$.
<u>État final</u> : La température se stabilise à $T_F > 0$.
On étudie la transformation du système fermé {calorimètre + masse m_1 d'eau + masse m_2 de glace}. On écrit le premier principe :

$$m_1 c_{eau}(T_F - T_1) + C_{cal}(T_F - T_1) + m_2 c_{glace}(T_F - 0) + m_2 c_{glace}(0 - T_2) + m_2 h_{fus} = 0$$

Exercice 4 : Détente de JK du fréon (217, 242)

1. On a



2. JK nous implique que $\Delta h = 0$.
On calcule Δh sur le chemin AA'B car h est une fonction d'état.
$$\Delta h = h_{AA'} + h_{A'B} = c(T_B - T_A) + x_v h_{vap}$$
Alors $x_v = 0{,}24$
3. Pour calculer Δs on suit le chemin AA'B.
On a donc $\Delta s = s_{AA'} + s_{A'B} = cln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + \frac{x_v h_{vap}}{T_B} = 10{,}1\ J/K/kq > 0$.