

Correction du TD d'application

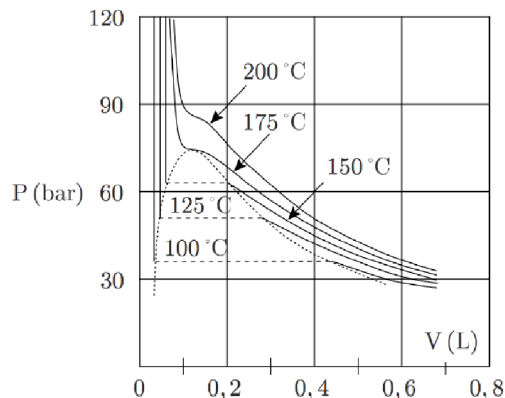
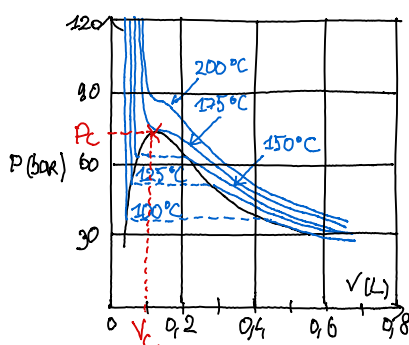


I Isothermes d'ANDREWS

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.

- 1) Déterminer les coordonnées (P_C, V_C) du point critique.

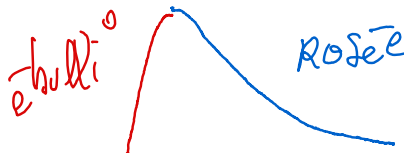
Réponse



On lit $V_C = 0,1 \text{ L}$ et $P_C = 70 \text{ bar}$.

- 2) Indiquer la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

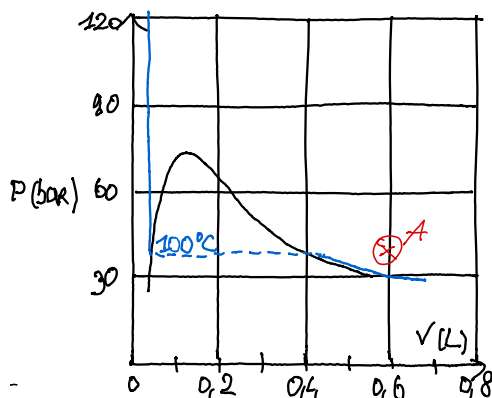
Réponse



- 3) Préciser l'état physique et calculer, s'ils sont définis, les titres massiques x_g et x_ℓ de la vapeur et du liquide pour :

a – $V_m = 0,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T = 110^\circ \text{C}$;

Réponse



Ici, on est dans l'état gazeux car $T_A < T_{\text{critique}}$, soit

$$x_g = 1 \text{ et } x_\ell = 0.$$

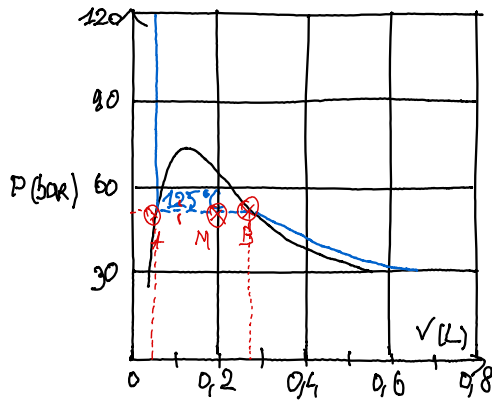
b – $P = 110 \text{ bars}$ et $T = 200^\circ \text{C}$;

Réponse

Dans ce cas, $T_B > T_{\text{critique}}$: x_g et x_ℓ ne sont pas définis : on est dans l'état du fluide supercritique.

$c - V_m = 0,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T = 125^\circ \text{C}$.

Réponse



On est dans la zone diphasée. D'après le théorème des moments,

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{V_m - V_{m,\ell}}{V_{m,g} - V_{m,\ell}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} V_g = 0,28 \text{ L} \\ V_\ell = 0,05 \text{ L} \\ V = 0,2 \text{ L} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } x_g = 0,65 \quad \text{et} \quad x_\ell = 0,35$$

4) Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante à la pression de 40 bars ?

Réponse

Pour lire le volume (molaire) de la vapeur saturante à 40 bars, on se reporte sur la courbe de rosée, et on lit $V_m \approx 0,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.



II Stockage d'eau chaude

Une masse $m = 100 \text{ kg}$ d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume $V_0 = 200 \text{ L}$, 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 $T_0 = 60^\circ \text{C}$ passe à $T = 500^\circ \text{C}$.

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

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha = 3,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ \chi_T = 5,0 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \end{cases}$$

On donne le diagramme de CLAPEYRON (P, v) de l'eau Figure T6.1. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60°C à 600°C . Attention, les échelles sont logarithmiques.

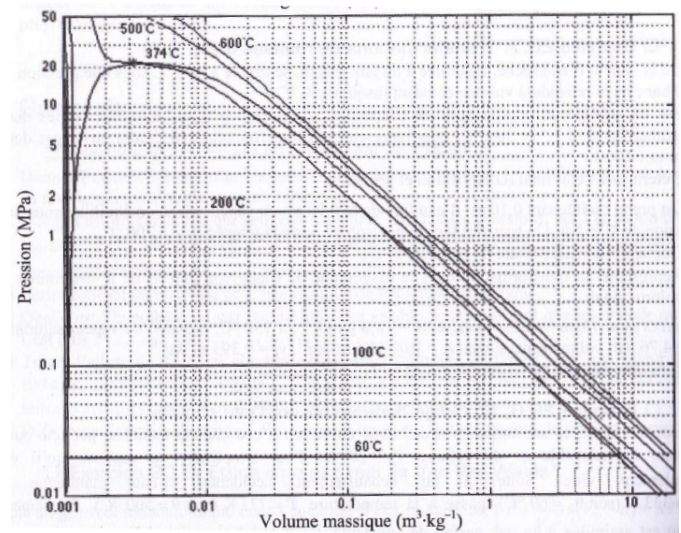
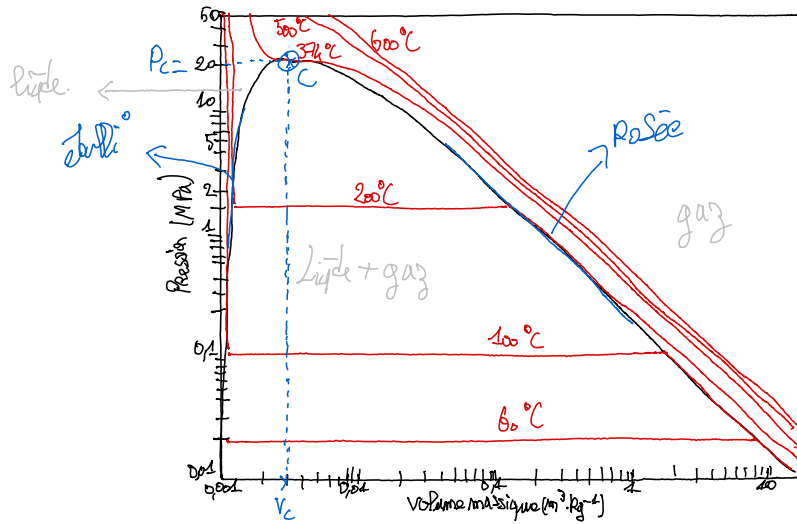


FIGURE T6.1

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.

Réponse



- 2) Montrez que pour un équilibre liquide-vapeur, on a :

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

où m_g représente la masse d'eau sous la forme vapeur, m_ℓ , 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.

Réponse

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

$$\begin{aligned} v &= \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m} \\ \Leftrightarrow v &= \frac{m_g v_g}{m} + \frac{m_\ell v_\ell}{m} & \left. \begin{aligned} v &= V/m \Leftrightarrow V = mv \\ x_g &= m_g/m \\ x_g &= 1 - x_\ell \end{aligned} \right\} \\ \Leftrightarrow v &= x_g v_g + x_\ell v_\ell \\ \Leftrightarrow v &= (1 - x_\ell) v_g + x_\ell v_\ell \\ \Leftrightarrow x_\ell &= \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} \end{aligned}$$

- 3) En utilisant le diagramme de CLAPEYRON, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.

Réponse

On a $v_0 = \frac{V_0}{m}$, avec $V_0 = 200 \text{ L}$ et $m = 100 \text{ kg}$, soit

$$v_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

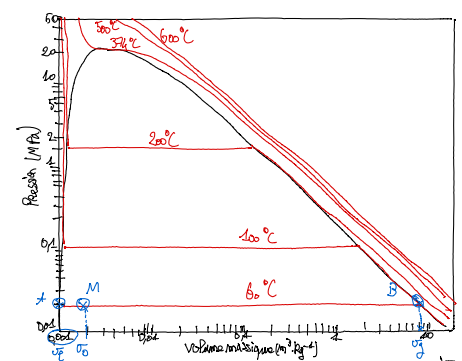
On est à $T = 60^\circ \text{C}$, soit avec le graphique un **mélange liquide-gaz**.

Le théorème des moments donne alors

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v_0 - v_\ell}{v_g - v_\ell} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v_\ell = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ v_0 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ v_g = 8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } x_g = 1,25 \times 10^{-4}$$

$$\text{D'où} \quad \begin{cases} m_g = m x_g = 13 \text{ g} \\ m_\ell = m(1 - x_g) \approx 100 \text{ kg} \end{cases}$$



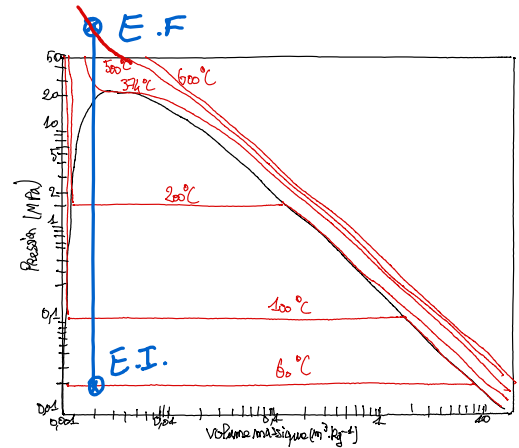
- 4) Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel? Déterminer la pression P correspondante. Commenter.

Réponse

Volume V fixé et masse m fixée, donc v fixé : on se déplace verticalement depuis v_0 pour atteindre l'isotherme 500°C . On est alors dans l'état **supercritique**. Avec $V = V_0$,

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) &= \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \\ \underbrace{\quad}_{=0} & \\ \Leftrightarrow P &= P_0 + \frac{\alpha(T - T_0)}{\chi_T} \\ \Rightarrow P &= 2,1 \times 10^3 \text{ bar} \end{aligned}$$

Il a donc **risque d'explosion** !



- 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 $m_0 = 400 \text{ g}$ d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

Réponse

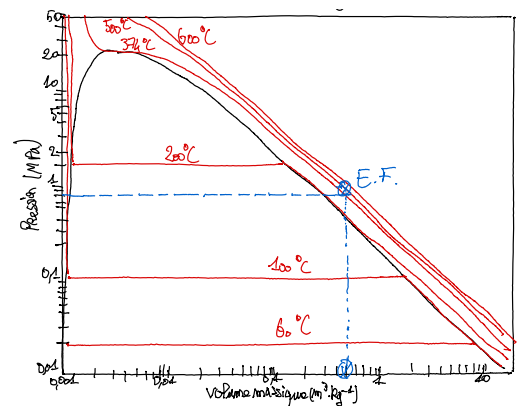
Toujours à V_0 , mais $m_0 = 400 \text{ g}$ donc

$$v_0 = 0,500 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On est donc sur l'isotherme à 500°C pour l'abscisse v_0 ; on lit

$$P = 0,7 \text{ MPa} = 7 \text{ bar}$$

et le système est totalement gazeux. **Il n'y a plus de risque d'explosion.**



III Recherche d'équilibre diphasé

Dans une enceinte totalement isolée de l'extérieur, initialement vide et de volume $V = 1,0 \text{ L}$, on introduit une goutte d'eau de $m = 1,0 \text{ g}$ de température $T = 300 \text{ K}$. Tous les gaz seront considérés parfaits.

À la température T , la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{\text{sat}}(300 \text{ K}) = 4240 \text{ Pa}$. On donne également $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 1) Supposons tout d'abord que la goutte ait été totalement vaporisée : donner la valeur de la pression obtenue dans l'enceinte et conclure.

Réponse

Si la goutte s'est totalement vaporisée, toutes les molécules d'eau sont devenues vapeur. On a donc

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T = 300 \text{ K} \\ M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ V = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } P = 1,4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

On aurait **dépassé la pression de vapeur saturante**, ce qui est incompatible avec un état purement vapeur.

- 2) Supposons à présent que la goutte n'ait que partiellement été vaporisée. Que vaut la pression dans l'enceinte ? En déduire le titre massique en vapeur.

Réponse

Si on suppose l'équilibre, la température étant fixée la pression l'est également, et vaut précisément la pression de

vapeur saturante, soit $P = P_{\text{sat}}$. On en déduit la masse de vapeur dans l'enceinte :

$$\boxed{m_{\text{vap}} = \frac{PMV}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P = 4,240 \times 10^3 \text{ Pa} \\ M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ V = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T = 300 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } m_{\text{vap}} = 32 \times 10^{-5} \text{ kg} = 32 \text{ mg}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m}$$

$$\Rightarrow \text{A.N. : } x_{\text{vap}} = 0,032 = 3,2\%$$



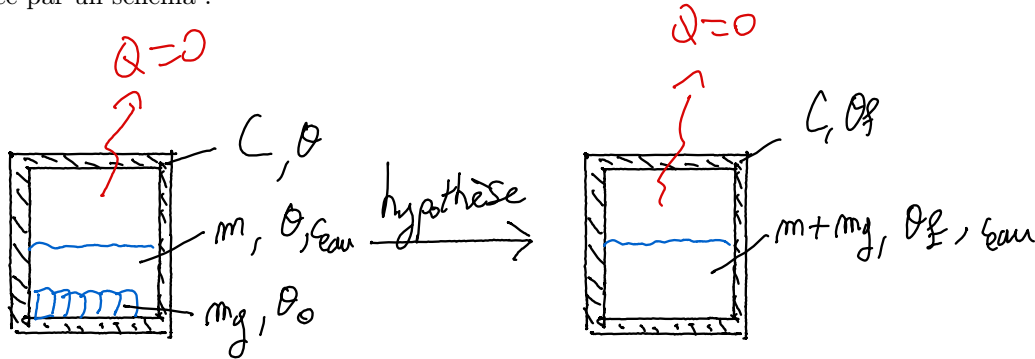
IV Calorimétries

Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique C , on place $m = 100 \text{ g}$ d'eau à la température $\theta = 18^\circ\text{C}$ en équilibre thermique avec le vase intérieur et une masse m_g de glace sèche à $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$.

- 1) Calculer la température d'équilibre pour $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $m_g = 25 \text{ g}$.

Réponse

On commence par un schéma :



Hypothèse : on suppose que toute la glace a fondu. Dans ce cas, comme la transformation est isobare et que le calorimètre est calorifugé, on a

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{tot}} = Q = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = \Delta \mathcal{H}_{\text{calo}} + \Delta \mathcal{H}_{\text{eau}} + \Delta \mathcal{H}_{\text{glace}}$$

Or,

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{calo}} = C(T_f - T)$$

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{eau}} = mc_{\text{eau}}(T_f - T)$$

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{glace}} = m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) + m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow (C + mc_{\text{eau}} + m_g c_{\text{eau}})T_f = (C + mc_{\text{eau}})T + m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) - m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(C + mc_{\text{eau}})T + m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) - m_g \Delta h_{\text{fus}}}{C + mc_{\text{eau}} + m_g c_{\text{eau}}}$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \theta = 18^\circ\text{C} \\ \theta_0 = 0^\circ\text{C} \\ C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ m = 100 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ m_g = 25 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ c_{\text{eau}} = 4,185 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \Delta h_{\text{fus}} = 335 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \end{cases}$$

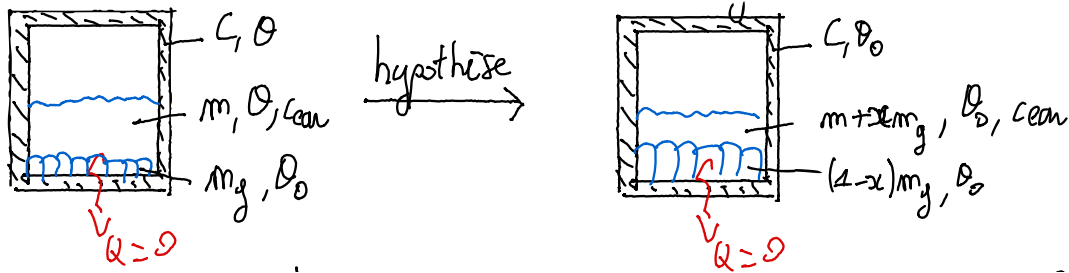
$$\text{A.N. : } \theta_f = 2,76^\circ\text{C}$$

Ce qui est cohérent avec l'hypothèse.

- 2) Calculer la température d'équilibre pour $C = 246 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $m_g = 50 \text{ g}$. Quelle proportion de glace a fondu ?

Réponse

Même expérience mais C et m_g changent. En appliquant la même formule, on obtient $\theta_f = -5,5^\circ\text{C}$! C'est incohérent avec l'hypothèse. On la reformule, en supposant un **équilibre diphasé glace/eau**. La température doit alors être $T_f = T_0$. On appelle x la fraction d'eau qui a gelé. Nouveau schéma :



Dans ce cas, l'eau et le calorimètre refroidissent jusqu'à 0°C , et une fraction x de la glace fond. Ainsi,

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{calo}} = C(T_0 - T)$$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{eau}} = mc_{\text{eau}}(T_0 - T)$$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{glace}} = xm_g\Delta h_{\text{fus}}$$

Avec $\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = 0$,

$$0 = (C + mc_{\text{eau}})(T_0 - T) + xm_g\Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{(C + mc_{\text{eau}})(T - T_0)}{m_g\Delta h_{\text{fus}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C = 245 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ m_g = 50 \times 10^{-3} \text{ kg} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } x = 0,71$$

Autrement dit, **71% de la glace a fondu.**

Données

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

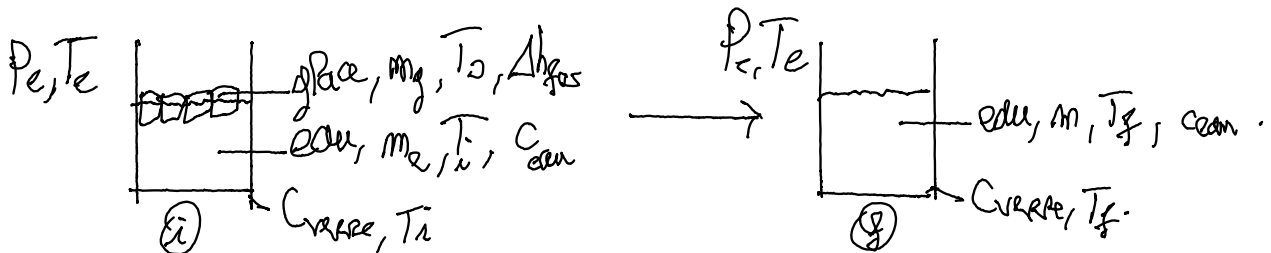
★ ★ V Résolution de problème : rafraîchir un soda

- 1) 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°C ?

Il faudra pour cela faire quelques hypothèses sur les différentes capacités thermiques, en vous inspirant des capacités typiques données dans d'autres exercices du type calorimétrie, ainsi que sur la masse d'un glaçon. On donne $d_{\text{glace}} = 0,9$ la densité d'un glaçon.

Réponse

On pose le système : transformation isobare donc $\Delta\mathcal{H} = Q$, et transformation monotherme. Schéma :



On suppose que le coca est assimilable à de l'eau, de capacité $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Le système est initialement à l'équilibre, avec une masse de coca $m_e \approx 250 \text{ g}$ (verre de 300 mL pas rempli à ras bord).

On suppose que le verre a une capacité thermique non nulle, $C_{\text{verre}} \approx 300 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (plus qu'un calorimètre).

On ajoute une masse m_g de glaçons à T_0 . Pour connaître leur nombre, il faut estimer la masse d'un glaçon, sachant que leur densité est $d_{\text{glace}} = 0,9$. En supposant un glaçon cubique de 2 cm de côté, on obtient $m_{\text{1 glaçon}} \approx 7 \text{ g}$.

On prend $\theta_i = 30^\circ\text{C}$.

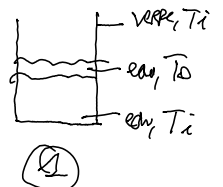
Reste la plus grosse hypothèse : adiabatique ou pas ?! On commence par supposer que oui, soit $Q = 0$. C'est donc un exercice de calorimétrie classique.

On suppose un état intermédiaire fictif (possible car $\mathcal{H}$ est une fonction d'état, donc on peut ajouter et soustraire des transformations) E1 où la glace a fondu (à 0°C), et l'eau est à $T_i = 303 \text{ K}$. Sur cette transformation,

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{eau}, i \rightarrow 1} = 0 = \Delta\mathcal{H}_{\text{verre}, i \rightarrow 1}$$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{glace}, i \rightarrow 1} = m_g\Delta h_{\text{fus}}$$

Vient ensuite l'autre transformation de $1 \rightarrow f$, où le verre et l'eau refroidissent, et la glace maintenant fondue



réchauffe :

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{eau},1\rightarrow f} = m_e c_{\text{eau}}(T_f - T_i)$$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{verre},1\rightarrow f} = C_{\text{verre}}(T_f - T_i)$$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{glace},1\rightarrow f} = m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0)$$

Ensuite,

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = \Delta\mathcal{H}_{i\rightarrow 1} + \Delta\mathcal{H}_{1\rightarrow f} = \mathcal{Q} = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = m_g \Delta h_{\text{fus}} + (T_f - T_i)(m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}) + (T_f - T_0)(m_g c_{\text{eau}})$$

$$\Leftrightarrow m_g(\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}}(T_f - T_0)) = (T_i - T_f)(m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}})$$

$$\Leftrightarrow N \cdot m_{1\text{glacon}} = (T_i - T_f) \frac{m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}}{\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}}(T_f - T_0)}$$

$$\Leftrightarrow N = \frac{(T_i - T_f)}{m_{1\text{glacon}}} \frac{m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}}{\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}}(T_f - T_0)}$$

$$\text{A.N. : } N = 13,7$$

Donc il faudrait un minimum de 14 glaçons ! Si on souhaite une température finale de 8 °C, on passe à 12 glaçons, ce qui reste beaucoup ; et en plus on boirait un soda dilué à l'eau, ce qui est dommage... Conclusion : n'oubliez pas de mettre votre soda au frais !

Si $\mathcal{Q} \neq 0$, alors il faut considérer les pertes thermiques par la surface du verre et par la surface en contact avec l'air :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_v = g_v S_{\text{verre}}(T(t) - T_e) & \text{avec } S_{\text{verre}} = 2\pi r h \\ \mathcal{P}_{\text{air}} = g_{\text{air}} S_{\text{air}}(T(t) - T_e) & \text{avec } S_{\text{air}} = \pi r^2 \end{cases}$$

et résoudre une équation différentielle...



Correction du TD d'entraînement



I Cycle moteur de RANKINE

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

- ◇ AB : isotherme (A liquide saturant à T_1 et P_1 ; B à P_2) ;
- ◇ BC : échauffement réversible isobare qui amène l'eau à la température T_2 (C liquide saturant) ;
- ◇ CD : vaporisation totale sous la pression P_2 et à la température T_2 ;
- ◇ DE : détente adiabatique réversible jusqu'à la température T_1 ;
- ◇ 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 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_g ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_ℓ ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_g ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
P_1	0,250	338,15	$1,02 \times 10^{-3}$	6,202	272,02	2618,4
P_2	1,208	378,15	$1,05 \times 10^{-3}$	1,419	440,17	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

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

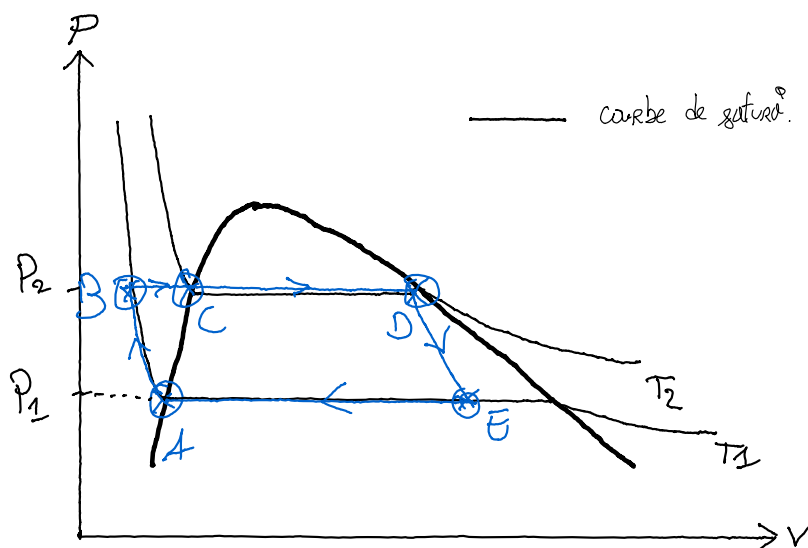
La variation d'entropie massique lors d'un changement d'état est :

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

avec Δh 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.

Réponse



- 2) a – Montrer que la variation $s_B - s_A$ est nulle.

Réponse

Pour un liquide,

$$\Delta s_{AB} = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{AB isoT} \\ \Rightarrow T_B = T_A \end{array} \right\} \Leftrightarrow \boxed{\Delta s_{AB} = 0}$$



b – Exprimer $s_C - s_B$ en fonction de c_{liq} , T_1 et T_2 .

Réponse

$$\Delta s_{BC} = s_C - s_B = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) \Leftrightarrow \boxed{s_C - s_B = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$$



c – Exprimer $s_D - s_C$ en fonction de $h_g(T_2)$, $h_\ell(T_2)$ et T_2 .

Réponse

CD est une vaporisation totale, il y a donc transition de phase :

$$\Delta s_{CD} = s_D - s_C = \frac{\Delta h_{CD}}{T_2}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s_D - s_C = \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2}}$$



d – Calculer $s_E - s_D$.

Réponse

DE est adiabatique, soit $Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech,DE}} = 0$ et réversible, soit $S_{\text{cr,DE}} = 0$: elle est donc **isentropique**, c'est-à-dire

$$\Delta s_{DE} = \boxed{s_E - s_D = 0}$$



3) Énoncer le théorème des moments.

Réponse

Sur un diagramme (P, v) de transition de phase liquide-vapeur, les titres massiques x_g et x_ℓ en gaz et liquide d'un équilibre diphasé se calculent par

$$\boxed{x_g = \frac{MG}{LG}} \quad \text{et} \quad \boxed{x_\ell = \frac{LM}{LG}}$$

avec M le point étudié de l'équilibre, L le liquide saturant correspondant et G la vapeur saturante correspondante.



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.

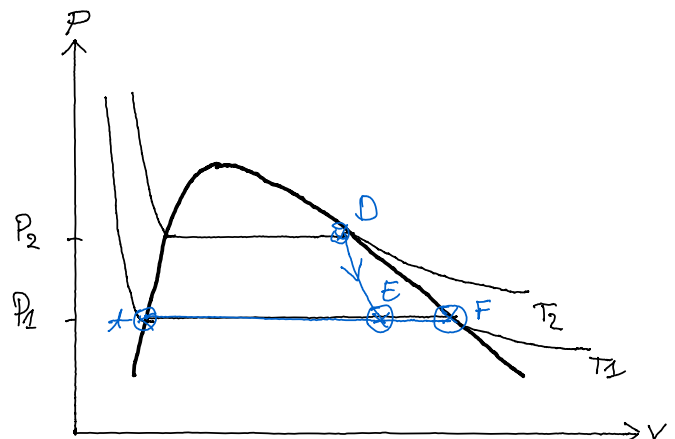
Réponse

Pour appliquer le théorème des moments, on prend E le point équivalent à M, A est équivalent à L et F le point équivalent à G. On a donc $x = \frac{AE}{AF}$.

Ainsi, $x = \frac{s_E - s_A}{s_F - s_A}$. Or, on sait d'après 2) d – que $s_E = s_D$, donc on peut réécrire

$$s_E - s_A = s_D - s_A = \underbrace{s_D - s_C}_{\frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2}} + \underbrace{s_C - s_B}_{c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} + \underbrace{s_B - s_A}_0$$

$$\Leftrightarrow \Delta s_{AE} = \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2} + c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + 0$$



On ne connaît pas *a priori* $s_F - s_A$. Cependant, cette transformation correspondrait à une transition de phase complète de vapeur saturante à (T_1, P_1) en liquide saturant à (T_1, P_1) , dont on connaît la variation d'enthalpie : $\Delta h_{AF} = h_g(T_1) - h_\ell(T_1)$. On connaît donc la variation d'entropie :

$$\Delta s_{AF} = s_F - s_A = \frac{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)}{T_1}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{T_1}{T_2} \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)} + T_2 \frac{c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)}$$

avec $\begin{cases} T_1 = 338,15 \text{ K} & ; h_g(T_1) = 2,6184 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} & ; h_\ell(T_1) = 272,02 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \\ T_2 = 378,15 \text{ K} & ; h_g(T_2) = 2,6834 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} & ; h_\ell(T_2) = 4,4017 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \end{cases}$

A.N. : $x = 0,922$

Il y a donc 92,2 % de vapeur. On remonte ainsi à v_E par le théorème des moments :

$$x = \frac{v_E - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

$$\Leftrightarrow v_E = v_\ell + x(v_g - v_\ell)$$

A.N. : $v_E = 5,72 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$



- 5) Calculer les transferts thermiques massiques échangés lors des transformations BCD et EA.

Réponse

Entre B et C, la transformation est isobare donc

$$\Delta \mathcal{H}_{BC} = Q_{BC}$$

$$\Leftrightarrow \Delta \mathcal{H}_{BC} = m c_{\text{liq}}(T_2 - T_1) \quad \left(\div m \right)$$

$$\Leftrightarrow q_{BC} = c_{\text{liq}}(T_2 - T_1)$$

Entre C et D, on a aussi une transformation isobare, donc

$$\Delta h_{CD} = q_{CD}$$

$$\Leftrightarrow h_g(T_2) - h_\ell(T_2) = q_{CD}$$

$$\Leftrightarrow q_{BCD} = c_{\text{liq}}(T_2 - T_1) + \underbrace{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}_{\Delta h_{\text{vap}}(T_2)} \quad \left. \vphantom{q_{BCD}} \right\} \text{On somme}$$

A.N. : $q_{BCD} = 2,41 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Entre E et A,

$$\Delta h_{EA} = q_{EA} = h_A - h_E$$

$$\Leftrightarrow q_{EA} = x(h_\ell(T_1) - h_g(T_1)) \quad \left. \vphantom{q_{EA}} \right\} \begin{array}{l} h_A = h_\ell(T_1) \\ h_E = x h_g(T_1) + (1-x) h_\ell(T_2) \end{array}$$

$$\Leftrightarrow q_{EA} = x(h_\ell(T_1) - h_g(T_1)) \quad \left(\div m \right)$$

A.N. : $q_{EA} = -2,16 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$



Remarque

On **reçoit** bien de la chaleur lors de la vaporisation, on en **cède** lors de la liquéfaction.



- 6) Déterminer le rendement du cycle. Application numérique.

Réponse

Cycle dans le sens horaire donc **moteur** :

$$\eta = - \frac{W}{Q_C}$$

$$\Leftrightarrow \eta = \frac{q_C + q_F}{q_C}$$

$$\Leftrightarrow \eta = 1 + \frac{q_{EA}}{q_{BCD}}$$

$$\left. \vphantom{\eta} \right\} \begin{array}{l} w = \frac{W}{m} = - \frac{Q_C + Q_F}{m} \\ q_C = q_{BCD} = \frac{Q_C}{m} \\ q_F = q_{EA} = \frac{Q_F}{m} \end{array}$$

A.N. : $\eta = 0,102 \approx 10 \%$



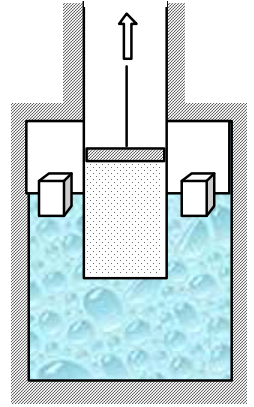


II Fabrication de glace

Un cylindre aux parois diathermanes enferme $n = 1$ mol d'air, considéré comme un gaz parfait, à la température $T_0 = 273$ K. Le corps du cylindre est en contact thermique avec de l'eau liquide en équilibre avec de la glace, également à la température initiale de $T_0 = 273$ K sous la pression atmosphérique normale.

On détend le piston enfermant l'air de manière réversible, de la pression $P_1 = 7$ bar à la pression $P_2 = 3$ bar.

On donne la chaleur latente de fusion de la glace : $\ell_{\text{fus}}(T_0) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.



- 1) Comment qualifier la transformation de l'air ? À l'aide du premier principe, en déduire le transfert thermique Q_{air} reçu par l'air lors de la détente.

Réponse

L'air subit une détente isotherme et réversible. Ainsi,

$$\begin{aligned} \Delta u_{\text{air}}^{\text{isoT}} = 0 = w_p + Q_{\text{air}} &\Leftrightarrow Q_{\text{air}} = -w_p = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \stackrel{\text{rév.}}{=} \int_{V_1}^{V_2} P dV \stackrel{\text{GP}}{=} nRT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &\Leftrightarrow Q_{\text{air}} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \\ &\Rightarrow Q_{\text{air}} = 1,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$



- 2) Caractériser la transformation subie par le mélange eau-glace à l'extérieur du cylindre. En déduire la valeur de la chaleur échangée Q_{eau} , puis la masse de glace m_g obtenue lors de cette opération.

Réponse

Le mélange eau-glace est à pression atmosphérique constante, et comme c'est un équilibre diphasé, à température constante. Il s'agit donc d'une transition de phase isobare et isotherme. L'énergie qu'elle reçoit est l'opposé de celle que l'air a reçu pour maintenir sa température, soit $Q_{\text{eau}} = -Q_{\text{air}} < 0$.

Or, toute cette énergie sert à la transition de phase, et comme elle est négative, cela veut dire que l'eau liquide se solidifie (cohérent avec la diminution d'entropie). Ainsi,

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{H}_{\text{eau}} = Q_{\text{eau}} = m_g \ell_{\text{sol}} = -m_g \ell_{\text{fus}} \\ \Leftrightarrow m_g = \frac{Q_{\text{air}}}{\ell_{\text{fus}}} \Rightarrow m_g = 5,8 \text{ g} \end{aligned}$$



- 3) Quelle est la variation d'entropie de chaque système ? Du système entier ? Que vaut l'entropie totale créée ? Commenter la cohérence.

Réponse

$$\begin{aligned} \text{Isotherme :} \quad \Delta S_{\text{air}} &= -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \\ \text{Changement d'état :} \quad \Delta S_{\text{eau}} &= \frac{\Delta \mathcal{H}_{\text{eau}}}{T_0} = -\frac{Q_{\text{air}}}{T_0} \\ &\Leftrightarrow \Delta S_{\text{eau}} = nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi :} \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{air}} + \Delta S_{\text{eau}} = 0$$

$$\text{Or,} \quad S_{\text{ech}} = 0 \quad \text{car adiabatique, donc} \quad S_{\text{cr}} = 0$$

ce qui est cohérent avec le caractère réversible de la transformation supposée par l'énoncé.





III Glaçon et vapeur d'eau

On considère une enceinte calorifugée et maintenue à pression constante $P_0 = 1,0 \text{ bar}$. On y introduit une masse m d'eau sous deux phases : une masse $(1 - \alpha)m$ de vapeur d'eau à $T_{\text{eb}} = 373 \text{ K}$, ainsi qu'un glaçon de masse αm dont la température initiale $T_{\text{fus}} = 273 \text{ K}$.

- 1) Expliquer qualitativement ce qui va se passer dans l'enceinte.

Réponse

Il va y avoir des transferts thermiques entre la glace froide et la vapeur chaude. La glace étant à sa température de fusion, une partie de la glace va fondre alors qu'une partie de la vapeur va se liquéfier. Dans l'état final, il y aura donc de l'eau liquide. La proportion dépendra de la température finale.



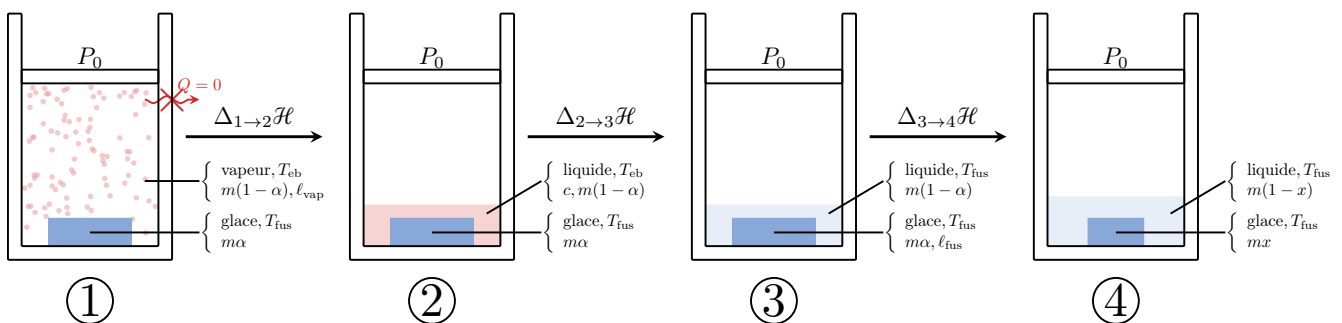
- 2) On suppose pour commencer que la température finale est égale à T_{fus} . On appelle alors x la fraction massique de solide. **Faire un schéma détaillé** en proposant un découpage en 4 étapes de transformations menant à l'état final. Exprimer x dans l'état final, et montrer qu'un tel état final n'est possible que si α est supérieur à une valeur minimale α_0 à préciser.

Réponse

Si la température finale est T_{fus} , cela signifie que la composition finale est un **mélange de glace et d'eau liquide**, où toute la vapeur a été liquéfiée.

On peut alors choisir une succession de transformations fictives qui conduisent à cet état final car l'enthalpie est une fonction d'état : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On propose alors :

- ① État initial, vapeur chaude et glace froide.
- ② État intermédiaire, la vapeur se liquéfie à T_{eb} .
- ③ État intermédiaire, l'eau précédemment obtenue se refroidit jusqu'à T_{fus} .
- ④ État final, une fraction de la glace a fondu, passant de $m\alpha$ à mx , soit une masse fondue de $m\alpha - mx = m(\alpha - x)$.



En utilisant le premier principe de la thermodynamique lors de cette transformation calorifugée isobare avec l'enthalpie qui est une fonction d'état :

$$\begin{aligned}
 \Delta_{1 \rightarrow 4} \mathcal{H} &= Q = 0 \Leftrightarrow \Delta_{1 \rightarrow 2} \mathcal{H} + \Delta_{2 \rightarrow 3} \mathcal{H} + \Delta_{3 \rightarrow 4} \mathcal{H} = 0 \\
 \text{Or, } \Delta_{1 \rightarrow 2} \mathcal{H} &= m(1 - \alpha) \underbrace{\ell_{\text{liq}}}_{= -\ell_{\text{vap}}} ; \quad \Delta_{2 \rightarrow 3} \mathcal{H} = mc(1 - \alpha) \underbrace{(T_{\text{fus}} - T_{\text{eb}})}_{= \Delta T} ; \quad \Delta_{3 \rightarrow 4} \mathcal{H} = m(\alpha - x)\ell_{\text{fus}} \\
 \Leftrightarrow 0 &= -m(1 - \alpha)\ell_{\text{vap}} + mc(1 - \alpha)\Delta T + m(\alpha - x)\ell_{\text{fus}} \\
 \Leftrightarrow x &= \frac{(1 - \alpha)(c\Delta T - \ell_{\text{vap}})}{\ell_{\text{fus}}} + \alpha \\
 \Leftrightarrow x &= \frac{c\Delta T - \ell_{\text{vap}} - \alpha(c\Delta T - \ell_{\text{vap}} - \ell_{\text{fus}})}{\ell_{\text{fus}}}
 \end{aligned}$$

Ce qui n'a de sens que si $x > 0$, soit $\underbrace{\alpha(c\Delta T - \ell_{\text{vap}} - \ell_{\text{fus}})}_{< 0} \leq c\Delta T - \ell_{\text{vap}}$

$$\Leftrightarrow \alpha \geq \frac{c\Delta T - \ell_{\text{vap}}}{c\Delta T - \ell_{\text{vap}} - \ell_{\text{fus}}}$$

$$\text{A.N. : } \alpha_0 \approx 0,89$$

Conclusion : il faudrait à peu près 90% de glace initialement pour que toute la vapeur se liquéfie et arrive à 0°C .

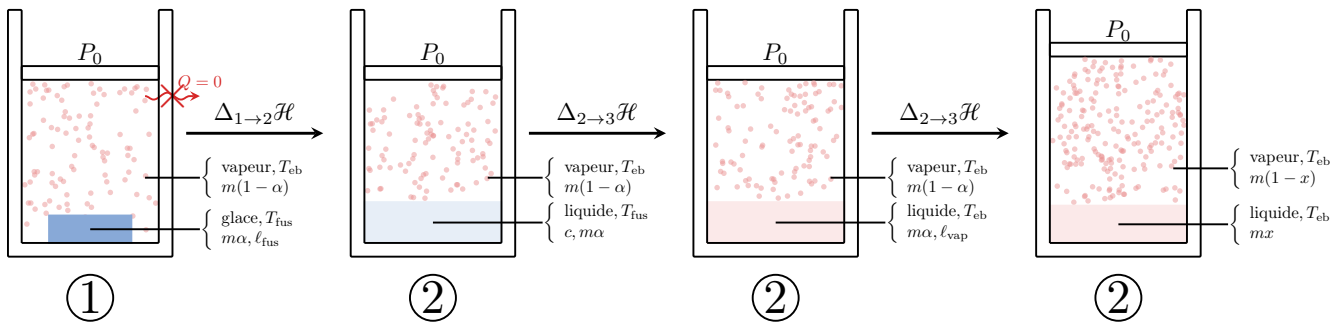


- 3) Déterminer la composition du système dans l'état final lorsque la température finale est égale cette fois à T_{eb} . On fera un schéma détaillé des transformations. Montrer qu'un tel état final n'est possible que si α est inférieur à une valeur maximale α_1 à préciser.

Réponse

On effectue le même raisonnement mais avec cette fois la température finale qui est T_{eb} en découpant la transformation en une suite de transformations fictives :

- ① État initial, vapeur chaude et glace froide.
- ② État intermédiaire, la glace se liquéfie à T_{fus} .
- ③ État intermédiaire, l'eau précédemment obtenue se réchauffe jusqu'à T_{eb} .
- ④ État final, une fraction de l'eau s'est vaporisée, passant de $m\alpha$ à mx , soit une masse vaporisée de $m\alpha - mx = m(\alpha - x)$.



On a toujours :

$$\Delta_{1\rightarrow4}\mathcal{H} = Q = 0 \Leftrightarrow \Delta_{1\rightarrow2}\mathcal{H} + \Delta_{2\rightarrow3}\mathcal{H} + \Delta_{3\rightarrow4}\mathcal{H} = 0$$

Or, $\Delta_{1\rightarrow2}\mathcal{H} = m\alpha\ell_{\text{fus}}$; $\Delta_{2\rightarrow3}\mathcal{H} = m\alpha \underbrace{(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}})}_{=\Delta T}$; $\Delta_{3\rightarrow4}\mathcal{H} = m(\alpha - x)\ell_{\text{vap}}$

$$\Leftrightarrow 0 = m\alpha\ell_{\text{fus}} + m\alpha\Delta T + m(\alpha - x)\ell_{\text{vap}}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{\alpha\ell_{\text{fus}} + \alpha\Delta T}{\ell_{\text{vap}}} + \alpha$$

$$\Leftrightarrow x = \alpha \times \frac{\ell_{\text{fus}} + \ell_{\text{vap}} + c\Delta T}{\ell_{\text{vap}}}$$

Ce qui n'a de sens que si $x < 1$, soit

$$\alpha \leq \frac{\ell_{\text{vap}}}{\ell_{\text{fus}} + \ell_{\text{vap}} + c\Delta T}$$

$$\text{A.N. : } \alpha_1 \approx 0,75$$

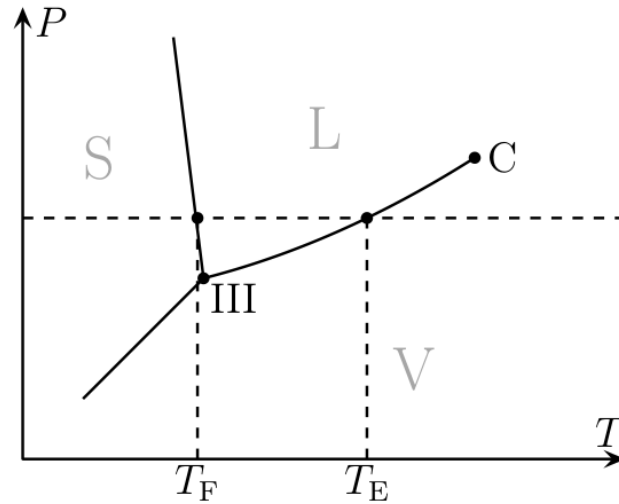
Ainsi, il faut moins de 75% de glace pour que toute la glace fonde et arrive à 100°C .



- 4) Déterminer l'expression de la température finale T du système dans l'état final lorsque $\alpha_1 < \alpha < \alpha_0$. On fera un schéma détaillé des transformations. Application numérique pour $\alpha = 0,8$, conclusion.

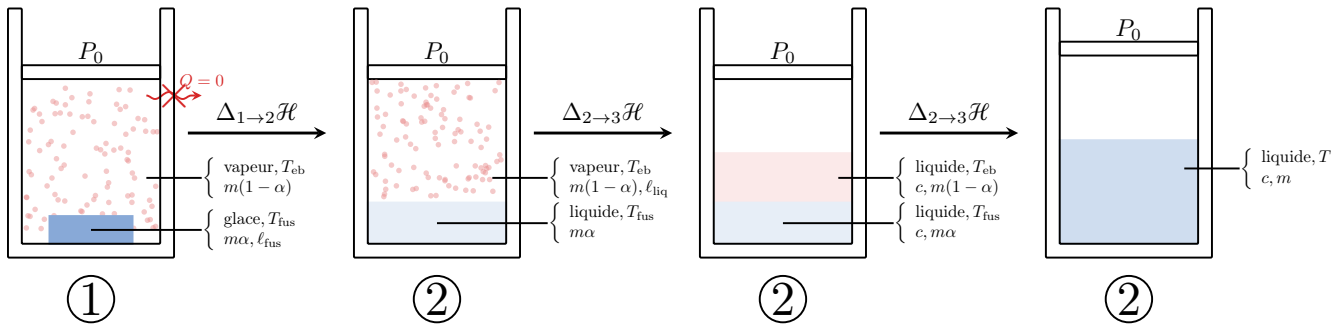
Réponse

Si $\alpha_1 < \alpha < \alpha_0$, alors l'état d'équilibre ne peut ni être un mélange liquide/glace ni un mélange liquide/vapeur ; il n'y aura que de l'eau liquide, avec une température finale comprise entre la température d'ébullition et celle de fusion. Pour une pression $P_0 = 1 \text{ bar}$, l'eau sera **entièrement liquide** (cf diagramme PT).



On peut alors considérer les transformations fictives suivantes :

- ① État initial, vapeur chaude et glace froide.
- ② État intermédiaire, la glace se liquéfie à T_{fus} .
- ③ État intermédiaire, la vapeur se liquéfie à T_{eb} .
- ④ État final, l'eau froide se réchauffe jusqu'à T et l'eau chaude se refroidit jusqu'à T .



On a toujours :

$$\Delta_{1 \rightarrow 4} \mathcal{H} = \mathcal{Q} = 0 \Leftrightarrow \Delta_{1 \rightarrow 2} \mathcal{H} + \Delta_{2 \rightarrow 3} \mathcal{H} + \Delta_{3 \rightarrow 4} \mathcal{H} = 0$$

$$\text{Or, } \Delta_{1 \rightarrow 2} \mathcal{H} = m\alpha \ell_{\text{fus}} \quad ; \quad \Delta_{2 \rightarrow 3} \mathcal{H} = -m(1-\alpha)\ell_{\text{vap}} \quad ; \quad \Delta_{3 \rightarrow 4} \mathcal{H} = mc((1-\alpha)(T - T_{\text{eb}}) + \alpha(T - T_{\text{fus}}))$$

$$\Leftrightarrow 0 = m\alpha \ell_{\text{fus}} - m(1-\alpha)\ell_{\text{vap}} + mc(1-\alpha)(T - T_{\text{eb}}) + m\alpha c(T - T_{\text{fus}})$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{(1-\alpha)\ell_{\text{vap}} - \alpha\ell_{\text{fus}} + c(\alpha T_{\text{fus}} + (1-\alpha)T_{\text{eb}})}{c}$$

$$\text{A.N. : } T = 340 \text{ K}$$

On obtient bien une valeur intermédiaire à T_{fus} et T_{eb} , cohérent avec l'hypothèse que le système soit entièrement liquide.



Données

- ◇ Enthalpie de vaporisation $\ell_{\text{vap}} = 2,3 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ◇ Enthalpie de fusion $\ell_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ◇ Capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.