

Changement d'état

1 Mélange eau-glace

Dans un vase parfaitement calorifugé de capacité thermique $C = 120 \text{ J.K}^{-1}$, on verse $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau de capacité thermique massique $c_e = 4.18 \text{ J.g}^{-1} \text{ K}^{-1}$; la température d'équilibre s'établit à $T_1 = 18^\circ\text{C}$. On y introduit alors un cube de glace de masse $m_2 = 72 \text{ g}$ pris initialement à la température $T_2 = -10^\circ\text{C}$ et l'on agite jusqu'à l'obtention d'un nouvel équilibre thermique.

On donne pour la glace la capacité thermique massique $c_g = 2.09 \text{ J}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ainsi que la chaleur latente de fusion $L_f = 333 \text{ J.g}^{-1}$.

1) Déterminer lorsque l'équilibre est atteint la température et faire un bilan glace eau. (On fera des hypothèses sur l'état final du système, que l'on vérifiera).

2) Calculer la variation d'entropie des transformations consécutives à l'introduction de la glace.

Rép : $T_f = 0^\circ\text{C}$, $m_{\text{eau}} = 247\text{g}$, $m_{\text{glace}} = 25\text{g}$; $\Delta S = 1.88 \text{ JK}^{-1}$

2 Vaporisation réversible ou irréversible

1 - Une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T = 100^\circ\text{C}$ sous une pression $p_0 = 1,0 \text{ bar}$. Le volume initial est tel que l'eau liquide prend tout l'espace.

L'ensemble est placé dans un thermostat à $T_0 = 100^\circ\text{C} + \varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$ négligeable. On laisse le piston libre de se déplacer sans frottement. On constate que l'eau se vaporise progressivement, ce qui entraîne une augmentation du volume et un déplacement lent du piston. On le bloque dès que la vaporisation de l'eau est complète.

Calculer les volumes initiaux et finaux, la variation d'enthalpie, le transfert thermique fourni par le thermostat, le travail échangé, les variations d'énergie interne et d'entropie, ainsi que l'entropie créée.

2 - On réalise une seconde expérience : on place directement la masse m d'eau liquide, prise à $T = 100^\circ\text{C}$, dans un récipient thermostaté à 100°C initialement vide, supposé indéformable, et de volume V_f identique au volume final atteint dans l'expérience 1. L'eau s'y vaporise instantanément. Déterminer les mêmes grandeurs que pour la première expérience.

Données : $v_g = 1.67 \text{ m}^3/\text{kg}$ pour le volume massique de l'eau sous forme de vapeur saturée à 100°C , $v_l = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ pour celui de l'eau liquide, et $\Delta h_{\text{vap}} = 2.25 \text{ MJ/kg}$ pour l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau sous 100°C .

Rép : $V_i = 1\text{L}$, $V_f = 1670\text{L}$, $\Delta H = 2,25\text{MJ} = Q$, $W = -167\text{kJ}$, $\Delta S = 6,03\text{kJ/K}$; $\Delta H = 2,25 \text{ MJ}$, $Q = 2,08\text{MJ} = \Delta U$, $S^c = 448\text{J/K}$

3 Stockage des fluides

Le principal danger du stockage des fluides est l'explosion. Nous étudions dans un premier temps le cas du dioxyde de carbone, dont on donne le diagramme de Clapeyron ci-dessous. La température du point critique du CO_2 est $T_c = 304 \text{ K}$, soit 31°C , supérieure à la température ambiante qu'on prendra égale à 17°C . La bouteille en acier contenant le fluide est indéformable. Elle peut résister à une pression de 90 bar.

1 - On envisage de le stocker sous forme gaz, sous 30 bar.

a - Placer le point A qui représente l'état du système dans le diagramme de Clapeyron (on rappelle que $T = 17^\circ\text{C}$). Que valent le volume massique et la masse volumique du système?

b - On envisage une augmentation de température de 20°C (exposition au Soleil par exemple).

La bouteille contenant le fluide étant indéformable, le volume massique v change-t-il? Tracer alors l'évolution AA' du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale?

Il n'y a ainsi pas de problème d'augmentation trop importante de pression. Mais en revanche, la masse volumique n'est pas très importante et le stockage nécessite donc un volume très important.

2 - Pour le stocker de façon compacte, on choisit une masse volumique plus importante, donc un volume massique plus faible. Toujours à 17°C , on envisage un stockage sous forme liquide et vapeur à la fois, représentée par le point F sur le diagramme.

a - Pour une augmentation de température de 20°C , tracer l'évolution FF' du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale?

b - Même question si on choisit une proportion de liquide initiale plus importante (point G sur le diagramme).

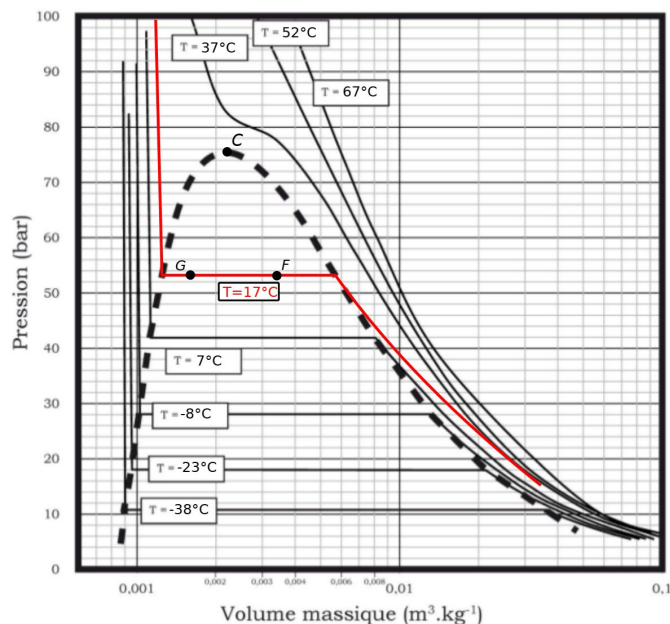
3 - Enfin, le plus efficace en terme de place est de le stocker sous forme entièrement liquide. A la température ambiante de 17°C , nous choisissons une pression de 60 bar.

a - Placer le point B qui représente l'état du système dans le diagramme de Clapeyron.

b - Pour une augmentation de température de 20°C , tracer l'évolution BB' du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale?

4 - En conclusion, sous quelle forme est-il plus avantageux de stocker un fluide comme le CO_2 pour lequel $T_{\text{ambiante}} < T_{\text{critique}}$, et dans quelle zone du diagramme faut-il se placer?

5 - Il y a des cas où la température ambiante est supérieure à la température critique du fluide (N_2 où $T_c = -147^\circ\text{C}$, H_2 où $T_c = -240^\circ\text{C}$, ...). Y a-t-il des précautions du même type que précédemment à prendre dans ce cas là?



4 Compression de vapeur d'eau

Soit une quantité d'eau vapeur de masse m sous la pression $P_0 = 510^{-3}$ bar à la température de 0.00°C . On donne la température du point triple $T_{\text{III}} = 0.01^\circ\text{C}$. On comprime progressivement à température constante la vapeur à une pression de 2 bar. Rappeler le diagramme (P, T) dans le cas de l'eau. Décrire les phénomènes observés. Schématiser sur un diagramme (P, T) le chemin suivi par le système. Donner l'allure de la courbe $P = f(t)$ pour cette transformation.

5 Compression isotherme d'un mélange eau-gaz

On étudie les transformations thermodynamiques d'un gaz parfait diatomique auquel on a ajouté un gramme d'eau. Dans l'état initial A, le volume du mélange, gaz et eau, est de 0.1 m^3 , la température est de 27°C et la pression de 1 bar. On admet que lorsqu'il existe de l'eau liquide dans le mélange, son volume peut être négligé. On suppose de plus que la vapeur d'eau, sèche, se comporte comme un gaz parfait.

On effectue une compression isotherme réversible, AB, telle que le volume final du mélange, en l'état B, soit de 0.01 m^3 .

1) Préciser la composition du mélange dans l'état A et dans l'état B (On donnera les nombres de moles, les masses et les pressions partielles). Tracer le chemin suivi en coordonnées de Clapeyron.

2) Calculer le travail mécanique reçu par le mélange au cours de la transformation AB.

3) Calculer l'énergie thermique reçue par le mélange ainsi que sa variation d'énergie interne.

4) Quelle est sa variation d'entropie ?

Données : Pression de vapeur saturante de l'eau à 27°C : $P_s = 3700 \text{ Pa}$; chaleur latente de vaporisation de l'eau à 27°C : $L_{\text{vap}} = 2.45 \text{ kJ}^{-1}$

Rép : A : vap sèche ; B : 0,26 g eau vapeur ; $W_{AB} = 23 \text{ kJ}$, $\Delta U = -1686 \text{ J}$, $\Delta S = -80 \text{ kJ/K}$

6 Détente isotherme

Un cylindre diathermane (perméable à la chaleur) fermé par un piston contient une mole de gaz parfait dans l'état initial $T_1 = 273 \text{ K}$, $P_1 = 3.10^5 \text{ Pa}$. Ce système est plongé dans un bain eau-glace à 0°C . On agit sur le piston pour détendre réversiblement le gaz jusqu'à $P_2 = 10^5 \text{ Pa}$. On donne $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $L_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (enthalpie massique de fusion de la glace à 0°C)

1) Que se passe-t-il ?

2) Calculer la masse d'eau ayant changé d'état.

3) Calculer la variation d'entropie du gaz et celle du thermostat. La transformation est-elle réversible ?

Rép : formation de 7,4 g de glace, $\Delta S_{\text{gaz}} = -\Delta S_{\text{eau-glace}} = 9,1 \text{ J/K}$, réversible

7 Détente isenthalpique dans une machine frigorifique

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 $P_1 = P_{\text{sat}}(T_1)$ 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 $P_2 = P_{\text{sat}}(T_2)$. Cette transformation est représentée entre 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.

1 - Dédire du premier principe que le passage au travers du détendeur est isenthalpique, c'est-à-dire que l'enthalpie du système ne varie pas.

2 - 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.

Données :

▷ $T_1 = 305 \text{ K}$, $T_2 = 280 \text{ K}$;

▷ enthalpie massique de vaporisation à T_2 : $\Delta_{\text{vap}} h = 200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;

▷ capacité thermique du CFC liquide : $c = 1,32 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Rép : $x = 0.165$

