

Corrigé DM25

Exercice : Refroidissement d'une vapeur d'eau

1. En supposant que l'eau est entièrement à l'état vapeur à la température T_1 , on détermine sa pression à l'aide de la loi des gaz parfaits : $P_1 = \frac{mRT}{MV} = 4,8 \text{ bar}$. Or, d'après la loi de Duperray, la pression de vapeur saturante de l'eau à 200°C vaut $P_{\text{sat}}(200^\circ\text{C}) = 16,2 \text{ bar}$. On conclut que $P_1 < P_{\text{sat}}(200^\circ\text{C})$ donc l'hypothèse est validée, **l'eau est entièrement à l'état vapeur dans l'état initial de température T_1** .

2. La première goutte d'eau liquide apparaît lorsque la vapeur d'eau devient **saturante**, c'est-à-dire lorsque $P = P_{\text{sat}}(T)$. On détermine l'équation que doit vérifier la température T **exprimée en degrés Celsius** :

$$\frac{mR(T + 273,15)}{MV} = P_0 \left(\frac{T}{100}\right)^4 \iff \frac{1}{T + 273,15} \left(\frac{T}{100}\right)^4 = f(T) = \frac{mR}{P_0 MV} = 0,0100 \text{ K}^{-1}$$

Remarque : Dans la loi des gaz parfaits la température doit être exprimée en kelvins, c'est pourquoi on l'écrit $T + 273,15$, avec T en degrés Celsius.

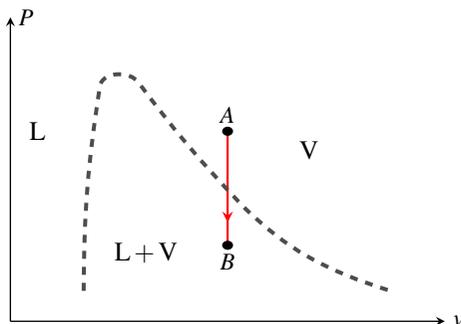
À partir du graphe fourni on trouve la température pour laquelle $f(T) = 0,0100 \text{ K}^{-1}$: $T = 143^\circ\text{C}$.

3. Dans l'état final on fait l'hypothèse que l'eau est en équilibre diphasé liquide-vapeur ; la pression est donc égale à $P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C}) = 1,013 \text{ bar}$. On détermine la composition à l'aide du théorème des moments : $x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$, avec :

- v_V le volume massique de la phase vapeur que l'on détermine en utilisant à nouveau la loi des gaz parfaits : $v_V = \frac{v_V}{m_V} = \frac{RT_2}{P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C})M} = 1,70 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- $v = \frac{V}{m} = 0,455 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ le volume massique du mélange.

L'application numérique donne $x_V = 0,267$ d'où $m_V = x_V m = 29,4 \text{ g}$ et $m_L = m - m_V = 80,6 \text{ g}$.

4. La transformation est isochore donc le chemin suivi est vertical sur le diagramme de Clapeyron.

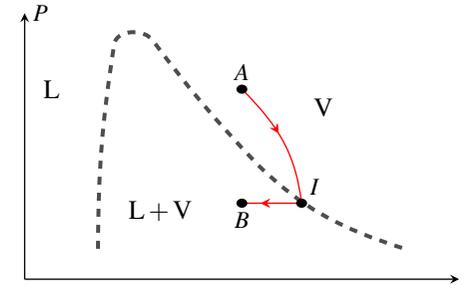


Remarque : le schéma n'est pas à l'échelle car, compte tenu de la valeur de x_V à l'état final, l'état d'équilibre B devrait en principe être plus proche de la courbe d'ébullition que de la courbe de rosée.

5. On choisit un chemin fictif en deux étapes :

- transformation $A \rightarrow I$: refroidissement de la masse m de vapeur d'eau, de l'état initial A (température T_1 , pression P_1) jusqu'à l'état intermédiaire I dans lequel l'eau est sous forme de vapeur saturante à la température T_2 et la pression $P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C})$. L'allure exacte du chemin suivi n'a pas d'importance.
- transformation $I \rightarrow B$: liquéfaction isobare et isotherme d'une masse m_L de vapeur d'eau.

On représente ci-dessous le chemin suivi sur le diagramme de Clapeyron.



On exprime la variation d'enthalpie en séparant les deux étapes :

- $A \rightarrow I$: $\Delta H_{AI} = C_P \Delta T_{AI} = \frac{\gamma m R}{(\gamma - 1) M} (T_2 - T_1)$;
- $I \rightarrow B$: $\Delta H_{IB} = -m_L L_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})$.

On trouve finalement $\Delta H = \frac{\gamma m R}{(\gamma - 1) M} (T_2 - T_1) - m_L L_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = -204 \text{ kJ}$.

On raisonne de manière analogue pour exprimer la variation d'entropie :

- $A \rightarrow I$: $\Delta S_{AI} = \frac{\gamma m R}{(\gamma - 1) M} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{m R}{M} \ln \frac{P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C})}{P_1}$;
- $I \rightarrow B$: $\Delta S_{IB} = -m_L \frac{L_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})}{T_2}$.

On trouve finalement $\Delta H = \frac{\gamma m R}{(\gamma - 1) M} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{m R}{M} \ln \frac{P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C})}{P_1} - m_L \frac{L_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})}{T_2} = -461 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.