

■ Changement d'états

Ex-T6.1 Apéritif

Un glaçon flotte à la surface de l'eau dans un verre. Que peut-on en conclure quant à la masse volumique de l'eau solide et celle de l'eau liquide ? Lorsque le glaçon a fondu, le niveau de l'eau dans le verre est-il monté ? descendu ? resté inchangé ?

Ex-T6.2 Variation des fonctions d'état au cours d'une transition de phase

Une masse $m = 1 \text{ g}$ d'eau liquide est à la température de 50°C sous sa pression de vapeur saturante. On la vaporise entièrement sous cette pression $P_{\text{sat}} = 0,73 \text{ bar}$ à température constante. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Calculer lors de cette opération : **(a)** la variation d'enthalpie de l'eau ; **(b)** sa variation d'énergie interne ; **(c)** sa variation d'entropie.

Données : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; masse molaire de l'eau : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$; enthalpie de vaporisation de l'eau à 50°C : $\Delta_{\text{eau}}H = 340 \text{ J.g}^{-1}$.

Ex-T6.3 Un congélateur

Une machine frigorifique fonctionne réversiblement entre deux sources à 0°C et 20°C . La source chaude représente l'atmosphère et la source froide une salle parfaitement calorifugée dans laquelle est stockée de la glace qui est maintenue à 0°C grâce à la machine frigorifique.

Calculer le prix de revient de 1 tonne de glace sachant que l'eau est introduite dans la salle frigorifique à la température de 20°C .

Données : $c_P = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$; $L_{\text{fus}} = 330 \text{ J.kg}^{-1}$; prix : $1 \text{ kW.h} = 0,15 \text{ €}$ et 1 m^3 d'eau = 3 € .

Ex-T6.4 Congélation de l'eau à l'aide d'un réfrigérateur

La pression atmosphérique est $P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$. Dans un réfrigérateur schématisé par une machine ditherme fonctionnant de façon réversible, le fluide réfrigérant effectue des transferts thermiques avec une source chaude et une source froide. La source chaude est l'atmosphère extérieure à la température $T_C = 293 \text{ K}$ constante et la source froide est l'échantillon d'eau à congeler, sa masse est $m_0 = 10 \text{ kg}$ et T_F sa température variable.

La capacité thermique massique de l'eau liquide est $c = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'enthalpie massique de fusion de la glace à 0°C est $\Delta_{\text{fus}}H = 340 \text{ kJ.kg}^{-1}$. La température de fusion est notée T_f .

Dans l'état initial, l'eau est à la température T_C et la puissance constante fournie à la machine est $\mathcal{P} = 500 \text{ W}$.

- 1) Exprimer le temps τ_1 au bout duquel l'eau commence à geler, en fonction de m_0 , c , T_f , T_C et \mathcal{P} . Effectuer l'application numérique.
- 2) Déterminer la durée τ_2 correspondant à la congélation de toute la masse m_0 d'eau, en fonction de m_0 , $\Delta_{\text{fus}}H$, T_f , T_C et \mathcal{P} . Effectuer l'application numérique.
- 3) Pour un réfrigérateur fonctionnant de manière quelconque, calculer la masse de glace maximale m^* formée avec un kilowattheure d'énergie électrique lors de la congélation.

Ex-T6.5 Machine thermique et changement d'état

Dans un cycle de machine à vapeur, la phase motrice est une détente de la vapeur d'eau dans un cylindre fermé par un piston mobile. On supposera que cette détente est adiabatique et réversible.

L'état initial I correspond à une vapeur saturante sèche (soit : $x_{VI} = 1$) à la température $T_1 = 485 \text{ K}$ et à la pression $P_1 = \Pi(T_1) = 20 \text{ bars}$.

L'état final F correspond à une vapeur saturante à la température $T_2 = 373 \text{ K}$ et à la pression $P_2 = \Pi(T_2) = 1 \text{ bar}$.

On cherche à déterminer le titre en vapeur x_{VF} dans l'état final :

- 1) En utilisant les données de la table ci-jointe :

		Liquide juste saturé : $x_V = 0$			$x_V = 1$		
T (K)	P (bar)	v_L ($m^3.kg^{-1}$)	h_L ($kJ.kg^{-1}$)	s_L ($kJ.K^{-1}.kg^{-1}$)	v_V ($m^3.kg^{-1}$)	h_V ($kJ.kg^{-1}$)	s_V ($kJ.K^{-1}.kg^{-1}$)
485	20	$1,18.10^{-3}$	909	2,45	0,0998	2 801	6,35
373	1	$1,04.10^{-3}$	418	1,30	1,70	2 276	7,36

2) Sans utiliser ces données; mais en utilisant les enthalpies de vaporisation massiques à T_1 , $l_1 = 1892 kJ.kg^{-1}$, et à T_2 , $l_2 = 2258 kJ.kg^{-1}$; ainsi que la capacité thermique massique de l'eau liquide : $c = 4,18 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$.

Ex-T6.6 Distinction entre vapeur sèche et vapeur saturante

On introduit 4 g d'eau dans un récipient de volume $V = 10 L$ maintenu à $80^\circ C$.

1) Quelle est la pression régnant dans le récipient s'il était initialement vide d'air ?

2) On porte le récipient à $100^\circ C$; quelle est la nouvelle pression ?

Données : $M(H_2O) = 18 g.mol^{-1}$; P^* de l'eau : $0,466.10^5 Pa$ à $80^\circ C$; $P^{*'} = 1,013.10^5 Pa$ à $100^\circ C$; $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Ex-T6.7 Méthode simple de détermination de l'enthalpie de fusion de l'eau

1) Dans un calorimètre de valeur en eau $M = 20 g$, on dispose une quantité d'eau liquide de masse $m_1 = 200 g$ à la température ambiante $t_1 = 25^\circ C$. Puis on ajoute une quantité d'eau solide de masse $m_2 = 10 g$ à la température t_2 , $t_2 = -5^\circ C$.

Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, on repère la valeur de la température finale, $t_f = 20,4^\circ C$.

(a) On néglige les pertes du calorimètre, calculer la valeur de l'enthalpie de fusion de la glace. On donne la chaleur massique de l'eau liquide : $c_{(l)} = 4,18 J.g^{-1}.K^{-1}$ et celle de l'eau solide $c_{(s)} = 2,1 J.g^{-1}.K^{-1}$. On suppose ces quantités constantes sur les intervalles de températures de l'expérience.

(b) En déduire les variations d'entropie de chaque masse d'eau au cours de la transformation. Commenter leurs signes.

2) On suppose maintenant que la puissance de pertes, \mathcal{P}_{pertes} , du calorimètre est constante.

(a) Montrer que l'on peut, en réalisant deux manipulations, déterminer une nouvelle valeur de l'enthalpie de fusion de l'eau.

	Expérience 1	Expérience 2
t_1 ($^\circ C$)	25	25
t_2 ($^\circ C$)	-5	0
t_f ($^\circ C$)	20,4	16,3
m_1 (g)	200	200
m_2 (g)	10	20
Δt (min)	5	5

On note Δt l'intervalle de temps nécessaire pour arriver à l'équilibre thermique.

(b) Les résultats des deux mesures sont rassemblés dans le tableau suivant, en déduire la nouvelle valeur de l_f .

Ex-T6.8 Surfusion du Phosphore

On étudie un phénomène de " retard à la solidification " : certains corps purs sont susceptibles d'exister à l'état liquide, sous une pression donnée, à une température inférieure à leur température de fusion. Ce phénomène porte le nom de surfusion. Il nécessite des conditions expérimentales particulières et peut cesser lors de l'introduction d'un cristal de solide, d'une impureté ou en cas d'agitation du récipient contenant le liquide surfondu.

Soit un récipient calorifugé contenant une masse $m = 10 g$ de phosphore liquide surfondu à la température $t = 34^\circ C$ sous la pression atmosphérique.

1) On fait cesser la surfusion et on observe un nouvel état d'équilibre diphasé du phosphore. Déterminer la masse respective de chacune des phases.

On donne pour le phosphore : $T_f = 317 K$; $l_f(T_f) = 20,9.10^3 J.kg^{-1}$ sous la pression atmosphérique et $c_{P(liq)} = 0,795 J.g^{-1}.K^{-1}$.

(Ces valeurs sont supposées indépendantes de la température dans l'intervalle considéré.)

2) Calculer la variation d'entropie correspondante.

3) Quel serait l'état final du système si on faisait cesser la surfusion d'une même masse de phosphore initialement à la température $t' = 17,5^\circ\text{C}$?

Donnée : $c_{P(sol)} = 0,840 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Ex-T6.9) Liquéfaction du diazote par une détente isentropique

On cherche à obtenir du diazote liquide à la température $T_0 = 78 \text{ K}$ pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut $\Pi(T_0) = P_0 = 1,0 \text{ bar}$.

Dans la machine de Claude, on réalise pour cela une détente réversible dans une turbine parfaitement calorifugée de l'état $E_1 \{P_1; T_1 = 160 \text{ K}; s_1 = 1,76 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}\}$ correspondant à du diazote gazeux comprimé vers l'état $E_2 \{P_2 = 1,0 \text{ bar}; T_2 = 78 \text{ K}; s_2\}$ correspondant à un système diphasé liquide-vapeur.

Il ne reste plus qu'à séparer le liquide de la vapeur.

On donne, à la température $T_2 = 78 \text{ K}$ et à la pression de vapeur saturante $\Pi(T_2) = P_2 = 1,0 \text{ bar}$, les entropies massiques $s_{2L} = 0,44 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ du diazote liquide et $s_{2V} = 2,96 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ du diazote gazeux.

Q : Déterminer la masse m_L de diazote liquide récupéré par kilogramme de diazote traversant le compresseur.

Ex-T6.10) Liquéfaction du diazote par détente de Joule-Kelvin

On cherche à obtenir du diazote liquide à la température $T_0 = 78 \text{ K}$ pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut $\Pi(T_0) = P_0 = 1,0 \text{ bar}$.

Dans la machine de Linde, on fait subir au diazote une détente isenthalpique (détente de JOULE-KELVIN) de l'état initial $E_1 \{P_1; T_1 = 290 \text{ K}; h_1\}$ correspondant à du diazote gazeux comprimé vers l'état $E_2 \{P_2 = 1,0 \text{ bar}; T_2 = 78 \text{ K}; h_2\}$ correspondant à un système diphasé liquide-vapeur.

Il ne reste plus qu'à séparer le liquide de la vapeur.

On adopte l'expression approchée de l'enthalpie massique h du diazote gazeux :

$$h = c_P T + b P + k,$$

avec : $c_P = 1,04 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$; $b = -1,51 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ et $k = 150 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

On donne les enthalpies massiques $h_{2L} = 34 \text{ kJ.kg}^{-1}$ du diazote liquide et $h_{2V} = 230 \text{ kJ.kg}^{-1}$ du diazote gazeux à la température $T_2 = 78 \text{ K}$ et à la pression de vapeur saturante $\Pi(T_2) = P_2 = 1,0 \text{ bar}$.

1) Jusqu'à quelle pression minimale P_{1m} doit-on préalablement comprimer le diazote gazeux pour obtenir effectivement un mélange diphasé dans l'état E_2 ?

Déterminer le titre en vapeur x_{V2} dans le mélange diphasé à la sortie du détendeur pour $P_1 = 200 \text{ bars}$.

2) En réalité, on refroidit le diazote gazeux après la compression avant de lui faire subir la détente isenthalpique, de telle sorte que T_1 est inférieure à 290 K .

Déterminer la température minimale T_{1m} en dessous de laquelle il faudrait refroidir le diazote pour obtenir du diazote liquide à la sortie du détendeur avec $P_1 = 200 \text{ bars}$.

Ex-T6.11) Machine à vapeur

Dans une machine motrice à vapeur d'eau fonctionnant en régime permanent, une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau liquide de capacité thermique massique constante c , de volume massique v , se trouve dans l'état A sur la courbe d'ébullition : $\{P_A = P_{\text{sat}}(T_2), v_A, T_A = T_2\}$

Elle décrit le cycle réversible suivant :

- $A \rightarrow B$: chauffage et vaporisation totale de l'eau dans une chaudière considérée comme une source chaude à la température T_2 .

- $B \rightarrow C$: la vapeur juste saturante obtenue est injectée dans un piston isolé thermiquement dont le volume augmente; la vapeur se condense partiellement de façon réversible et la température diminue jusqu'à la température T_1 ; le titre massique en vapeur en C est noté x .

- $C \rightarrow D$: tout le reste de la vapeur est condensé à la température T_1 ; l'eau entre dans la chaudière.

- $D \rightarrow A$: l'eau est à nouveau chauffée le long de la courbe d'ébullition jusqu'à la température T_2 .

Données : $T_1 = 373 \text{ K}$; $T_2 = 485 \text{ K}$; $c = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $l_v(T_1) = 2,26.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $l_v(T_2) = 1,89.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

- 1) Représenter le cycle $ABCD$ dans le diagramme de Clapeyron massique.
- 2) Calculer la variation d'entropie massique de l'eau $\Delta s_{D \rightarrow A}$ entre D et A .
- 3) Exprimer la variation d'entropie massique de l'eau $\Delta s_{A \rightarrow B}$ entre A et B en fonction de T_2 et de la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau $l_v(T_2)$ à la température T_2 . Effectuer l'application numérique.
- 4) Quelle est la variation d'entropie massique $\Delta s_{B \rightarrow C}$ entre B et C ?
- 5) Déterminer la variation d'entropie massique de l'eau $\Delta s_{C \rightarrow D}$ entre B et C en fonction de x , T_l et de la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau $l_v(T_2)$ à la température T_1 .
- 6) Dédire des questions précédentes l'expression de x en fonction de c , T_1 , T_2 , $l_v(T_1)$, et $l_v(T_2)$. Calculer sa valeur.
- 7) Calculer le transfert thermique Q_2 fourni par la chaudière pour chauffer l'eau liquide de T_l à T_2 au cours de la phase $D \rightarrow A$ puis pour la vaporiser entièrement à la température T_2 au cours de la phase $A \rightarrow B$. Commenter son signe.
- 8) Calculer la quantité de chaleur Q_1 reçue par l'eau lors de la condensation de la vapeur au cours de la phase $C \rightarrow D$. Commenter son signe.
- 9) Quel est le travail W reçu par la masse m d'eau au cours du cycle ?
- 10) Définir l'efficacité ou rendement e de la machine. Calculer sa valeur.
- 11) Comparer sa valeur avec l'efficacité e_C d'une machine ditherme fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre les mêmes sources de chaleur de températures T_1 et T_2 .

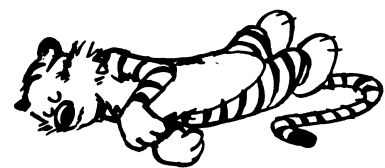


Diagramme T- S de l'eau

