

Thermodynamique feuille 7 - transitions de phase

Les exercices 1 à 7 utilisent la table thermodynamique de l'eau qui figure en annexe. Elle concerne l'équilibre liquide/vapeur, et indique pour une isotherme donnée de température T_e : la pression de vapeur **saturante** P_e (pression sur le palier horizontal d'équilibre liquide-vapeur), le volume massique v_L du liquide saturé, le volume massique v_G de la vapeur saturée, puis les enthalpies massiques h et les entropies massiques s correspondantes.

Exercice 1

Une cuve contient $V = 2,00 \text{ m}^3$ de vapeur d'eau saturée à $4,154 \text{ bar}$. Déterminer la température et la masse de vapeur dans cette cuve.

Exercice 2

A une température de 100°C , une masse $m = 200 \text{ g}$ d'eau liquide saturée est vaporisée. Déterminer la variation du volume de fluide pendant la transformation et la quantité d'énergie transmise à l'eau.

Exercice 3

Un réservoir rigide contient au total 10 kg d'eau à 90°C . Si 8 kg d'eau se trouvent à l'état liquide et le reste à l'état de vapeur, déterminer la pression dans le réservoir, le volume du réservoir, et l'enthalpie totale du mélange.

Exercice 4

Un réservoir de $V = 1 \text{ m}^3$ contient (uniquement) $m = 200 \text{ g}$ d'eau maintenue à la température $T = 90^\circ\text{C}$. Sous quel état physique se trouve cette eau ?

Exercice 5

A 300°C , un récipient de 50 L contient 10 kg d'eau. Déterminer la composition liquide/vapeur du mélange. Quelle quantité de chaleur doit-on apporter (de manière réversible et à pression constante) pour faire disparaître l'eau liquide ?

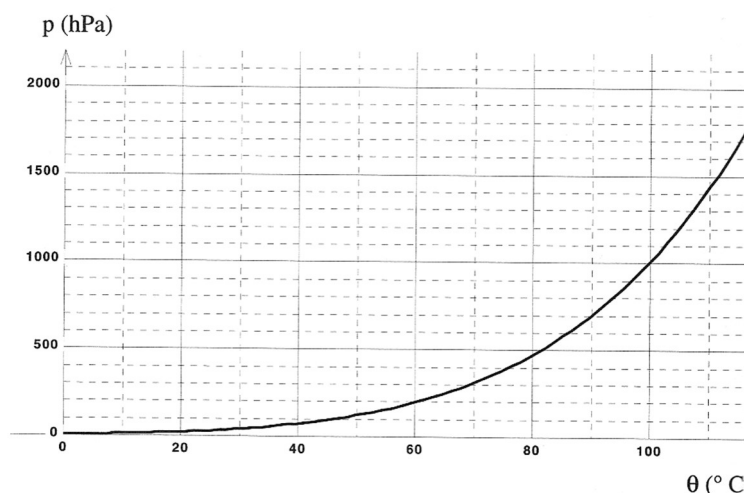
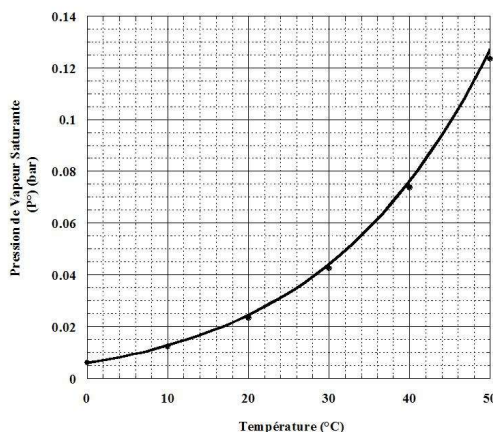
Exercice 6

A l'aide de la formule de Clapeyron et des données du tableau, calculer la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 300°C . Vérifier votre résultat à partir des données sur l'enthalpie massique.

Exercice 7

A 100°C , déterminer l'enthalpie de vaporisation et en déduire la variation d'entropie massique correspondante. Vérifier le résultat à partir des données d'entropie du tableau. On rappelle que

8 - Recondensation



Le volume massique de l'eau liquide à 100°C

et 1013mbar vaut $1,043 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Dans les mêmes conditions le volume massique de la vapeur d'eau saturée vaut $1,673 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Les graphiques ci-dessus donnent la pression de vapeur saturante en eau en fonction de la température. La masse molaire de l'eau vaut $M = 18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déduire du graphique et de la relation de Clapeyron un ordre de grandeur de la chaleur qu'il faut apporter pour vaporiser 10L d'eau en la faisant bouillir à la pression atmosphérique (la valeur tabulée est $L = 2265 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- La vaporisation précédente a lieu dans la salle 104 du CPP, de volume approximatif $V \approx 10 \times 20 \times 5 = 1000 \text{m}^3$, dont l'air est supposé parfaitement sec et à température constante $T = 20^\circ \text{C}$. La vapeur, qui se comporte quasiment comme un gaz parfait, va-t-elle se recondenser ? Sinon, quel est le taux d'humidité dans la pièce ? Quelle est la *température de rosée* dans cette pièce ?

9 - Vaporisation du diiode

On donne les potentiels chimiques du diiode solide et du diiode vapeur à 298,15 K: $\mu(I_2, s) = 0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(indépendamment de la pression), et $\mu^0(I_2, g, 1 \text{bar}) = 19,37 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On considère le diiode vapeur comme un gaz parfait.

- Montrer que pour la phase vapeur, on a $\mu(p, T_0) = \mu(p_0, T_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$
- Quelle est la pression de vapeur en équilibre avec le solide à cette température ?
- Représenter l'allure des courbes représentant le potentiel chimique standard à une pression donnée, en fonction de la température, pour le solide et la vapeur. Comment s'appelle la température à l'intersection de ces courbes ?

10 – Fusion d'une bille de glace

On considère une bille de glace en équilibre avec de l'eau liquide à la pression p_0 . On admet que la pression dans la glace est donnée par $p_s = p_0 + \frac{2\gamma}{r}$, où r est le rayon de la bille, et γ représente la tension superficielle eau-glace (formule dite « de Laplace », mais rien à voir avec $PV^\gamma \dots$).

- Pour une interface eau-glace plane, on note T_0 la température de fusion. Quelle égalité peut-on écrire en termes de potentiels chimiques ?

- Pour une interface eau-bille de glace, on note T la température de fusion. Quelle autre égalité peut-on écrire avec les potentiels chimiques ?

On suppose que les pressions p_0 et p_s , ainsi que les températures T_0 et T , sont proches.

- Déduire des questions précédentes que : $\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_p (T - T_0) + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p}\right)_p (p_s - p_0) = \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_p (T - T_0)$
- Que valent les dérivées partielles $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$? En déduire que $(T - T_0)(s_L - s_s) = -\frac{2\gamma}{r}v_s$, où v_s est le volume molaire de la glace.
- Exprimer $s_L - s_s$ en fonction de l'enthalpie ΔH_f de fusion de la glace, et de T_0 .

On donne $\Delta H_f = 6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $r = 4,5 \mu\text{m}$, $\gamma = 33 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$, $v_s = 1,96 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

- Application numérique : Calculer la température de fusion de la bille de glace.

11 - liquéfaction isochore

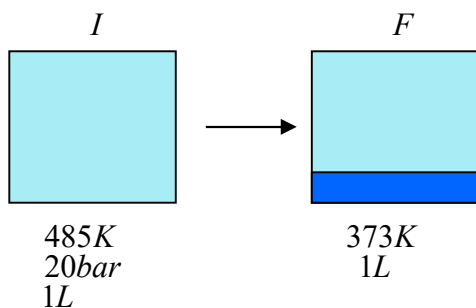
Un récipient fermé et indéformable de volume $V = 1,00 \text{ L}$, contient de la vapeur d'eau saturante dans l'état initial I : $T_I = 485 \text{ K}$, $p_I = \Pi(T_I) = 20 \text{ bar}$, $x_{v,I} = 1$.

Données : extrait des tables thermodynamiques de l'eau.

		Liquide juste saturé $x_v = 0$			Vapeur saturante sèche $x_v = 1$		
		v_L	h_L	s_L	v_v	h_v	s_v
T (K)	P (bar)	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	kJ.kg^{-1}	$\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	kJ.kg^{-1}	$\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
485	20	$1,18 \times 10^{-3}$	909	2,45	0,0998	2801	6,35
373	1	$1,04 \times 10^{-3}$	418	1,30	1,70	2676	7,36

- Calculer la masse d'eau contenue dans le récipient. Que vaut l'enthalpie H_I de l'eau dans l'état initial ?

On met ce récipient en contact avec un thermostat à température $T_0 = 373 \text{ K}$.



- A l'aide de la règle des moments, déterminer la composition (x_v, m_v, m_L) du mélange liquide/vapeur qui se forme dans l'état final F.
- En déduire l'enthalpie H_F de l'eau dans l'état final.
- En déduire la variation d'enthalpie, puis la variation d'énergie interne de l'eau au cours de la transformation $I \rightarrow F$.
- Dans cette transformation, la chaleur Q reçue par l'eau est-elle égale à ΔH ou à ΔU ? Justifier.
- A l'aide du tableau, déterminer l'entropie initiale S_I , l'entropie finale S_F , et la variation d'entropie ΔS de l'eau au cours de cette transformation.
- Calculer d'autre part l'entropie échangée S_e , et en déduire l'entropie créée S_c .

Table thermodynamique de l'eau

T_e (°C)	P_e (bar)	v_L (dm ³ .kg ⁻¹)	V_G (dm ³ .kg ⁻¹)	h_L (kJ.kg ⁻¹)	h_G (kJ.kg ⁻¹)	s_L (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	s_G (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
0	0,0061	0,9999	206199,03	-333,53	2501,01	-1,2212	9,156
5	0,0087	1,0001	147128,02	20,43	2510,22	0,0741	9,0254
10	0,0123	1,0005	106385,25	41,1	2519,42	0,1478	8,9005
15	0,0171	1,0013	77931,21	61,92	2528,59	0,2207	8,7811
20	0,0234	1,0022	57794,18	82,87	2537,74	0,2928	8,6669
25	0,0317	1,0034	43358,56	104,13	2546,85	0,3647	8,5576
30	0,0425	1,0047	32892,68	125,22	2555,92	0,4348	8,453
35	0,0563	1,0063	25215,39	146,33	2564,96	0,5039	8,3527
40	0,0738	1,0081	19522,6	167,46	2573,94	0,5719	8,2566
45	0,0959	1,0101	15257,85	188,58	2582,87	0,6388	8,1644
50	0,1235	1,0123	12031,59	209,69	2591,74	0,7046	8,0759
55	0,1576	1,0146	9568,2	230,78	2600,54	0,7694	7,9909
60	0,1994	1,0172	7670,58	251,84	2609,27	0,8331	7,9092
65	0,2503	1,0199	6196,46	272,88	2617,92	0,8957	7,8306
70	0,3119	1,0228	5042,08	293,89	2626,48	0,9574	7,755
75	0,3858	1,0258	4131,17	314,88	2634,96	1,0181	7,6821
80	0,4739	1,0291	3407,1	335,86	2643,33	1,0779	7,6119
85	0,5783	1,0325	2827,53	356,82	2651,61	1,1368	7,5441
90	0,7014	1,036	2360,52	377,78	2659,77	1,1949	7,4787
95	0,8455	1,0397	1981,83	398,74	2667,81	1,2521	7,4156
100	1,0135	1,0436	1672,87	419,71	2675,72	1,3087	7,3546
105	1,2082	1,0476	1419,33	440,7	2683,51	1,3645	7,2955
110	1,4327	1,0518	1210,12	461,72	2691,15	1,4197	7,2384
115	1,6906	1,0561	1036,56	482,78	2698,64	1,4742	7,183
120	1,9853	1,0606	891,84	503,89	2705,98	1,5282	7,1293
125	2,3207	1,0652	770,58	525,06	2713,14	1,5816	7,0772
130	2,7009	1,07	668,49	546,28	2720,13	1,6345	7,0266
135	3,1301	1,075	582,16	567,58	2726,94	1,6868	6,9774
140	3,6129	1,0801	508,84	588,95	2733,54	1,7388	6,9296
145	4,154	1,0854	446,31	610,41	2739,94	1,7902	6,883
150	4,7584	1,0909	392,77	631,95	2746,12	1,8413	6,8376
155	5,4314	1,0965	346,75	653,58	2752,06	1,8919	6,7932
160	6,1782	1,1024	307,05	675,3	2757,76	1,9422	6,7499
165	7,0047	1,1084	272,68	697,12	2763,2	1,9921	6,7075
170	7,9166	1,1146	242,82	719,04	2768,37	2,0416	6,666
175	8,9201	1,121	216,79	741,06	2773,26	2,0907	6,6254
180	10,0213	1,1276	194,04	763,18	2777,84	2,1395	6,5854
185	11,227	1,1345	174,08	785,41	2782,1	2,188	6,5462
190	12,5436	1,1416	156,53	807,74	2786,04	2,2362	6,5076
195	13,9782	1,1489	141,04	830,18	2789,63	2,284	6,4695
200	15,538	1,1565	127,35	852,74	2792,85	2,3315	6,432
205	17,2301	1,1644	115,2	875,41	2795,7	2,3788	6,3949
210	19,0622	1,1726	104,4	898,21	2798,15	2,4258	6,3582
215	21,0421	1,181	94,78	921,13	2800,18	2,4725	6,3218
220	23,1776	1,1899	86,18	944,19	2801,78	2,519	6,2857
225	25,4768	1,199	78,48	967,4	2802,93	2,5652	6,2499
230	27,9483	1,2086	71,57	990,77	2803,61	2,6113	6,2143
235	30,6004	1,2185	65,36	1014,1	2803,81	2,6568	6,1789
240	33,4419	1,2289	59,76	1037,81	2803,49	2,7026	6,1434
245	36,4819	1,2398	54,7	1061,72	2802,62	2,7482	6,1081
250	39,7294	1,2511	50,13	1085,85	2801,2	2,7938	6,0727
255	43,1939	1,263	45,97	1110,22	2799,19	2,8393	6,0372
260	46,885	1,2755	42,2	1134,85	2796,56	2,8849	6,0017
265	50,8125	1,2886	38,77	1159,78	2793,29	2,9305	5,9659
270	54,9865	1,3024	35,64	1185,01	2789,33	2,9761	5,9299
275	59,4173	1,317	32,78	1210,58	2784,65	3,0219	5,8935
280	64,1157	1,3324	30,17	1236,52	2779,21	3,0679	5,8568
285	69,0925	1,3488	27,77	1262,87	2772,94	3,1141	5,8196
290	74,359	1,3661	25,57	1289,64	2765,8	3,1606	5,7819
295	79,927	1,3845	23,54	1316,88	2757,72	3,2074	5,7434
300	85,8086	1,4042	21,67	1344,63	2748,62	3,2546	5,7042
305	92,0166	1,4253	19,95	1372,94	2738,39	3,3023	5,664
310	98,5643	1,4481	18,35	1401,86	2726,94	3,3504	5,6227
315	105,466	1,4726	16,87	1431,45	2714,12	3,3992	5,5801
320	112,7368	1,4993	15,49	1461,8	2699,76	3,4488	5,5359
325	120,3928	1,5285	14,2	1493,02	2683,65	3,4993	5,4898
330	128,4517	1,5608	12,99	1525,3	2665,49	3,5509	5,4413
335	136,9327	1,5968	11,87	1558,54	2645,1	3,6036	5,3903
340	145,857	1,6375	10,8	1593,58	2621,68	3,6586	5,3354
345	155,2483	1,6845	9,78	1630,38	2594,85	3,7159	5,2761
350	165,133	1,7398	8,81	1669,7	2563,58	3,7765	5,2109
355	175,541	1,8075	7,87	1712,57	2526,39	3,842	5,1376
360	186,5066	1,8944	6,95	1760,77	2480,71	3,9153	5,0523
365	198,0688	2,0161	5,99	1818,19	2421,03	4,002	4,9467
370	210,2728	2,2181	4,93	1894,95	2331,81	4,1178	4,797
374,14	220,89	3,155	3,15	2099,04	2099,04	4,4297	4,4297