

TD du chapitre 20

Données : Entropies molaires

Pour une phase condensée :

$$S_m(T) = C_m \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

avec C_m = capacité thermique molaire, supposée constante (indépendante de la température)

Pour un gaz parfait :

— En fonction des variables T et V :
$$S_m(T, V) = \underbrace{\frac{R}{\gamma - 1}}_{=C_{V,m}} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

— En fonction des variables T et P :
$$S_m(T, P) = \underbrace{\frac{R\gamma}{\gamma - 1}}_{=C_{P,m}} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - R \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

— En fonction des variables P et V :
$$S_m(P, V) = \underbrace{\frac{R}{\gamma - 1}}_{=C_{V,m}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

avec $C_{V,m}$ et $C_{P,m}$ = capacités thermiques molaires à volume constant et à pression constante (supposées constantes, indépendantes de la température)

Exercices d'application directe du cours

Exercice n°1 Exploitation d'un diagramme (P, v)

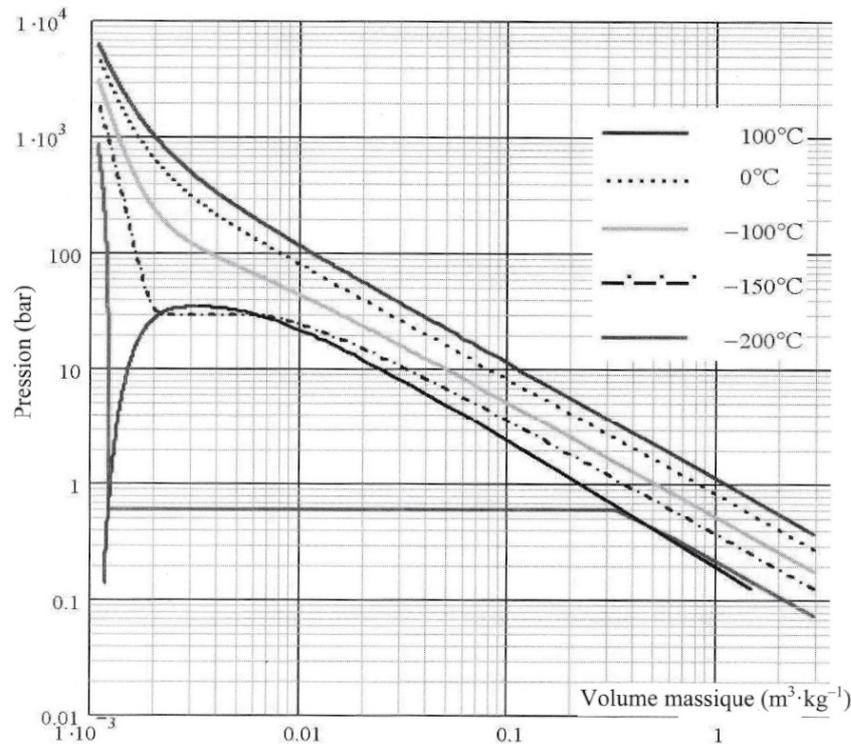
On donne page suivante le diagramme de Clapeyron (P, v) liquide-vapeur pour le diazote N_2 : il comporte la courbe de saturation et 5 isothermes.

Donnée : masse molaire du diazote : $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Q1. Évaluer d'après ce diagramme la pression et la température du point critique du diazote.
- Q2. Sous quelle phase se trouve le diazote en équilibre à la pression $P = 1 \text{ bar}$ et à la température $\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$? Évaluer graphiquement son volume massique, et comparer à celui donné par l'équation d'état du gaz parfait. Que peut-on en conclure?

On stocke couramment, pour des applications médicales par exemple, du diazote liquide dans un type de récipient appelé « vase Dewar ». Ses parois sont suffisamment calorifugées pour que le diazote puisse s'y maintenir longtemps à une température très inférieure à la température ambiante. En revanche, un petit orifice maintient l'intérieur du récipient à la même pression que l'extérieur, sous 1 bar.

- Q3. Évaluer la température du diazote à l'intérieur du récipient, où il se trouve à l'état diphasé.



- Q4. Une masse $m = 750 \text{ g}$ de diazote est stockée dans ce récipient, de volume $V = 6,0 \text{ L}$. Déterminer les proportions en masse des deux phases liquide et gazeuse.
- Q5. La notice commerciale de ce vase Dewar indique une diminution du stock de diazote liquide de « $0,12 \text{ L}$ par jour » dans des conditions ordinaires. Quel phénomène se produit exactement ? De combien diminue la masse du récipient chaque jour de stockage ?

Exercice n°2 Congélation

On étudie la congélation d'aliments (masse $m = 1,0 \text{ kg}$), assimilée au changement d'état liquide / solide. Données :

- Température extérieure : $T_i = 20 \text{ °C}$; température intérieure $T_f = -18 \text{ °C}$
- Capacité thermique massique des aliments décongelés : $c_d = 3,6 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique des aliments congelés : $c_c = 1,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Enthalpie massique de fusion des aliments à $T_{\text{fus}} = 0 \text{ °C}$: $\ell_{\text{fus}} = 2,5 \times 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

- Q1. Que vaut la variation d'entropie lorsqu'on congèle un kilogramme d'aliments dans un congélateur ?
- Q2. Sachant que le refroidissement des aliments se fait grâce à un fluide frigorigène à la température $T_{\text{fr}} = -30 \text{ °C}$, déterminer l'entropie échangée lors de la congélation. (L'utilisation du 1^{er} principe sera nécessaire.)
- Q3. En déduire l'entropie créée lors de la congélation d'un kilogramme d'aliments. Faire l'application numérique. Commenter.

Exercices ★

Exercice n°3 Transformations de masses d'eau

De la vapeur d'eau sèche, assimilée à un gaz parfait, se trouve à 300 °C sous une pression de $10,0 \text{ bar}$. On la refroidit à volume constant jusqu'à 150 °C .

Données :

- masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- pression de vapeur saturant à $T = 150 \text{ °C}$: $P_s = 4,76 \text{ bar}$
- volumes massiques à $T = 150 \text{ °C}$: $v_\ell = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ et $v_v = 0,393 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Q1. Sur un schéma en coordonnées de Clapeyron, tracer l'allure de la courbe de saturation et les deux isothermes 150 °C et 300 °C , puis représenter la transformation (deux possibilités seront à envisager).
- Q2. Déterminer l'état final (composition et pression).

On prend maintenant $0,10 \text{ m}^3$ d'eau liquide et $0,90 \text{ m}^3$ de vapeur d'eau en équilibre sous une pression de $4,76 \text{ bar}$. Un transfert thermique isobare porte la température à 200 °C .

- Q3. Quelle est la masse totale du mélange ?
- Q4. Représenter la transformation dans le diagramme précédent, et déterminer le volume final.

Exercice n°4 Thermoplongeur de voyage

Toto utilise un thermoplongeur de voyage, constitué d'un serpentin métallique fournissant par effet Joule une puissance thermique constante $\mathcal{P}_{\text{th}} = 300 \text{ W}$, pour chauffer à l'air libre une masse $m = 200 \text{ g}$ d'eau liquide, initialement à la température $T_0 = 20 \text{ °C}$ contenue dans une tasse de capacité thermique négligeable. Les transferts thermiques avec l'air environnant seront négligés.

- Q1. Déterminer la durée τ_1 au bout de laquelle l'eau se met à bouillir.
- Q2. Toto, étourdi, laisse bouillir entièrement sans débrancher le thermoplongeur. Déterminer la durée τ_2 au bout de laquelle toute l'eau s'est vaporisée.

Données :

- capacité thermique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
- enthalpie massique de vaporisation de l'eau liquide à 100 °C : $\Delta_{\text{vap}}h = 2,25 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Exercices ★ ★

Exercice n°5 Échauffement isochore

Une enceinte rigide de volume $V = 1,00 \text{ L}$ contient à l'équilibre $m_g = 0,600 \text{ g}$ de vapeur d'eau et $m_\ell = 0,400 \text{ g}$ d'eau liquide à la température $T = 373 \text{ K}$. On chauffe réversiblement ce mélange à volume constant jusqu'à la température $T = 383 \text{ K}$. Le système est alors à l'équilibre liquide-vapeur.

- Q1. Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre.
- Q2. Déterminer la valeur du transfert thermique Q qu'il a fallu fournir pour réaliser cette transformation.

Données :

- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_{\text{vap}h} = 2,26 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 110 °C : $\Delta_{\text{vap}h'} = 2,23 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
- capacité thermique massique de l'eau : $c = 4,18 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ (supposée constante)
- masse volumique de l'eau : $\rho = 1,00 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ (supposée constante)
- pression de vapeur saturante à $T = 373 \text{ K}$: $P_{\text{sat}} = 1,01 \text{ bar}$
- pression de vapeur saturante à $T = 383 \text{ K}$: $P'_{\text{sat}} = 1,32 \text{ bar}$

Exercice n°6 Phénomène de surfusion

La surfusion est le phénomène de « retard à la solidification », certains corps purs étant susceptibles d'exister à l'état liquide, sous une pression donnée, à une température inférieure à leur température de fusion. Il nécessite des conditions expérimentales particulières et peut cesser lors de l'introduction d'un cristal solide, d'une impureté ou en cas d'agitation du récipient contenant le liquide surfondu.

Soit un récipient calorifugé contenant une masse $m = 10 \text{ g}$ de phosphore liquide surfondu à la température $T = 34 \text{ °C}$ sous la pression atmosphérique.

Données :

- température de fusion : $T_{\text{fus}} = 317 \text{ K}$
- enthalpie massique de fusion : $\ell_{\text{fus}} = 20,9 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ sous la pression atmosphérique
- capacité thermique massique du phosphore liquide, supposée indépendante de la température dans l'intervalle considéré : $c_{P,\ell} = 0,795 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- capacité thermique massique du phosphore solide, supposée indépendante de la température dans l'intervalle considéré : $c_{P,s} = 0,840 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- Q1. On fait cesser la surfusion et on observe un nouvel état d'équilibre diphasé du phosphore. Déterminer la masse respective de chacune des phases.
- Q2. Calculer la variation d'entropie correspondante.
- Q3. Quel serait l'état final du système si on faisait cesser la surfusion d'une même masse de phosphore initialement à la température $T' = 17,5 \text{ °C}$?