



# Tables et diagrammes d'état

## Exercices

### Exercice 1 : Table incomplète

1 Dans un diagramme des phases, la ligne de changement d'état liquide-vapeur commence au point triple et se termine au point critique. Ces points correspondent respectivement à la première et à la dernière valeur de la table, celles qui sont non entières. Ainsi,

$$\begin{cases} T_{\text{tr}} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C} \\ P_{\text{tr}} = 0,6117 \text{ kPa} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} T_{\text{c}} = 374,14 \text{ }^\circ\text{C} \\ P_{\text{c}} = 22\,090 \text{ kPa} \end{cases}$$

2 Par définition, pour une température  $T$ ,

$$l_{\text{vap}} = h''(T) - h'(T) \quad \text{et} \quad s_{\text{vap}} = s''(T) - s'(T).$$

3 L'origine des entropies massiques est celle du liquide saturant à la température du point triple. Ce choix est différent de celui du principe de Nernst (ou troisième principe de la thermodynamique), qui attribue une entropie nulle à un solide cristallisé dans un réseau parfait. C'est toutefois sans conséquence car seules les variations d'entropie sont pertinentes.

4 Par définition,

$$h = u + Pv \quad \text{soit} \quad \boxed{u = h - Pv.}$$

Toutes les informations requises pour calculer  $u'$  et  $u''$  sont déjà dans la table.

5 Pour compléter la table, on utilise :

- ▷  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  : définition de  $l_{\text{vap}}$  ;
- ▷  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  : définition de  $s_{\text{vap}}$  ;
- ▷  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  : relation  $s_{\text{vap}} = l_{\text{vap}}/T_{\text{vap}}$  puis définition de  $s_{\text{vap}}$  ;
- ▷  $T = T_{\text{c}}$  : au point critique les deux phases ne sont plus discernables, donc  $v' = v''$ ,  $h' = h''$  et  $s' = s''$ .

### Exercice 2 : Lecture du diagramme des frigoristes

1 Le cycle est représenté figure 1.

2 On lit sur le graphique  $T_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_4 = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3 On lit sur le graphique  $h_2 = 255 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ainsi que  $h_{\text{L}} = 185 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $h_{\text{V}} = 395 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

4 La règle des moments permet d'écrire

$$\boxed{x_{\text{V}} = \frac{h_2 - h_{\text{L}}}{h_{\text{V}} - h_{\text{L}}} \simeq 0,43.}$$

### Exercice 3 : Détermination d'une surchauffe

On place le point final  $F$ , puis en suivant l'isentrope (verticale) jusqu'à croiser l'isobare à la pression initiale on en déduit la position du point  $I$ . On prolonge l'isobare à  $P_I$  jusqu'à la courbe de saturation (point  $M$ ). Le point  $I$  se trouve à une température d'environ  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , le point  $M$  est sur l'isotherme à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  : la surchauffe initiale est d'environ  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le diagramme annoté est représenté figure 2.

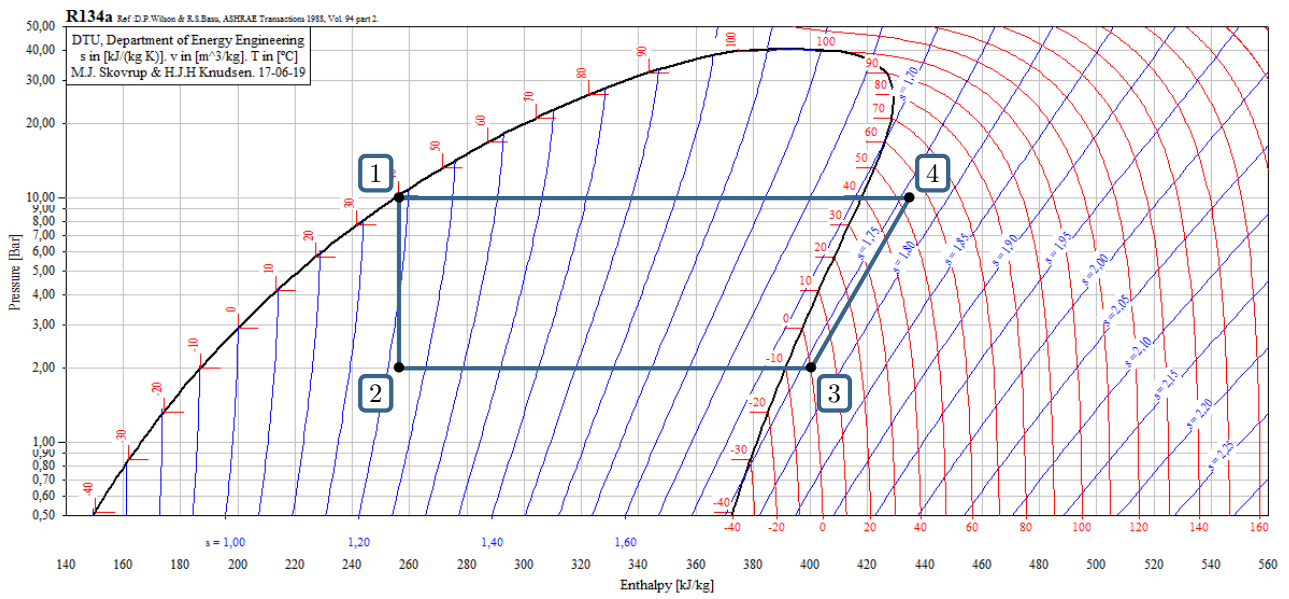


Figure 1 – Diagramme des frigorigènes du R134a complété.

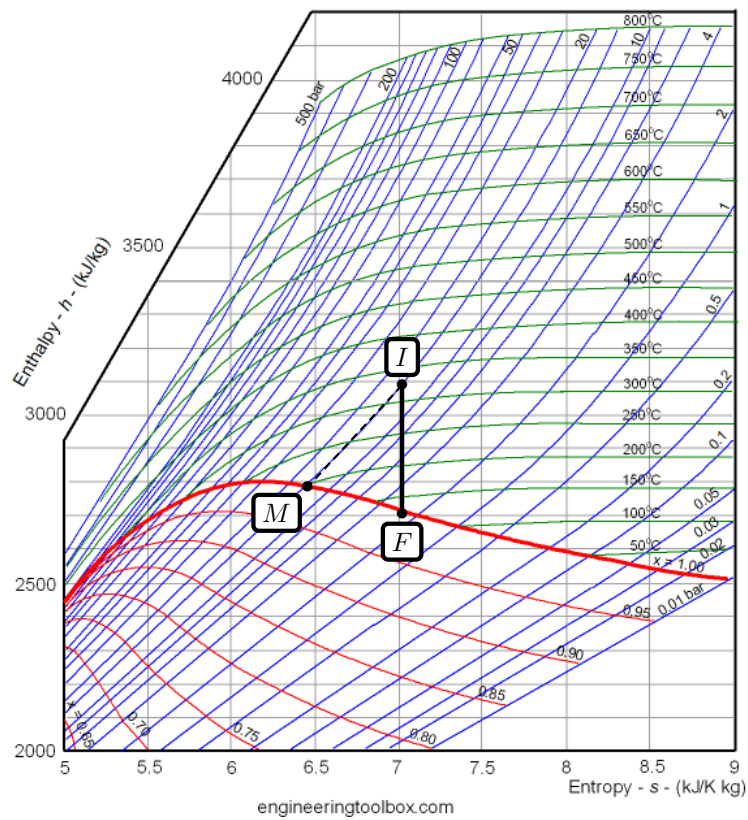


Figure 2 – Diagramme de Mollier de l'eau annoté.

**Exercice 4 : Détente isochore d'une vapeur d'eau**

1 D'après la table thermodynamique, le volume massique dans l'état initial est

$$v = v_V(485 \text{ K}) = 0,0998 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{d'où} \quad \boxed{m = \frac{V}{v} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ kg.}}$$

2 Comme ni la masse d'eau ni le volume disponible ne changent, le volume massique du système est constant. On constate qu'à la température finale  $T_0$ ,

$$v_L < v < v_V.$$

Le système est donc diphasé. D'après le théorème des moments,

$$\boxed{x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \simeq \frac{v}{v_V} = 5,9 \cdot 10^{-2} .}$$

3 La transformation est monotherme. Le premier principe doit donc forcément s'écrire en termes d'énergie interne. Dans l'état  $I$ ,

$$U_I = m(h_I - p_I V) = m(h_V(485) - P_{\text{sat}}(485) V) = 2,80 \cdot 10^4 \text{ kJ},$$

et dans l'état  $F$ ,

$$U_F = x m h_V(373) + (1 - x) m h_L(373) - P_{\text{sat}}(373) V = 5,4 \cdot 10^3 \text{ kJ}.$$

Comme le récipient est indéformable aucun travail n'est échangé et donc d'après le premier principe

$$\boxed{Q = U_F - U_I = -2,26 \cdot 10^4 \text{ J} .}$$

Il y a refroidissement et liquéfaction partielle, il est donc logique de trouver  $Q < 0$ .

4 Toujours d'après la table,

$$\boxed{S_I = m s_V(485) = 63,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad S_F = x m s_V(373) + (1 - x) m s_L(373) = 16,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} .}$$

si bien que

$$\Delta S = S_F - S_I = -47,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} .$$

Or l'entropie échangée au cours de la transformation vaut

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} = -61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} .$$

On constate  $S_{\text{éch}} < \Delta S$  : la différence correspond à l'entropie créée, positive comme il se doit. La transformation est donc **irréversible**.

**Annales de concours****Exercice 5 : Diagramme de l'air humide****[écrit PT 2013]**

1 Calculons la masse d'air présente dans un volume  $V$  à partir de la loi des gaz parfaits,

$$m_{\text{air}} = \frac{P_{\text{atm}} M_{\text{air}}}{RT} V .$$

De même, la masse d'eau contenue dans le volume  $V$  vaut

$$m_{\text{eau}} = \frac{p_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{RT} V$$

où  $p_{\text{eau}}$  est la pression partielle de l'eau, donnée par

$$p_{\text{eau}} = H_R P_{\text{sat}} = 2400 \text{ Pa} .$$

On en déduit

$$H_A = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{eau}} p_{\text{eau}}}{M_{\text{air}} P_{\text{atm}}} = 15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} .$$

... ce qui correspond plus ou moins à la valeur du graphique où  $H_A = 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**2** La vapeur d'eau se condense lorsque sa pression partielle atteint la pression de vapeur saturante soit  $p_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}$ . On en déduit

$$H_A^* = \frac{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}}{M_{\text{air}} P_{\text{atm}}} = 25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Cette condensation se traduit par  $H_R^* = 100\%$ , soit

$$T^* = 28 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**3** La masse d'eau à refroidir et condenser vaut

$$m_{\text{eau}} = H_A m_{\text{air}} = H_A \frac{P_{\text{atm}} M_{\text{air}}}{RT} \times \frac{V}{2} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

En négligeant l'énergie mise en jeu lors des changements de température devant celle nécessaire au changement d'état, la puissance requise pour condenser l'eau contenue dans l'air vaut

$$\mathcal{P}_{\text{cond}} = \frac{m_{\text{eau}} l_v}{\Delta t}$$

avec  $\Delta t$  le temps disponible pour la condensation. On peut estimer

$$\Delta t \simeq \frac{12 \times 3600}{40} = 1080 \text{ s}.$$

Ainsi,

$$\mathcal{P}_{\text{eau}} = 1,2 \text{ W}.$$