

Cours I : Thermodynamique

Programme officiel : On approfondit l'étude faite en première année par une analyse quantitative. On se limite aux changements d'état solide-liquide-vapeur.

1 Etude du corps pur sous deux phases

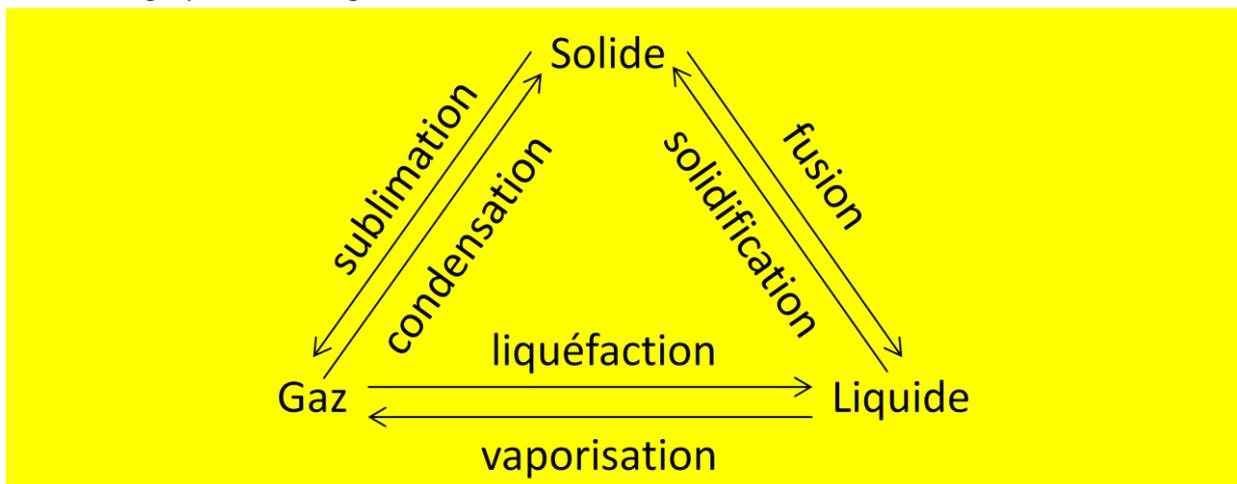
1.1 Equilibre du corps pur sous deux phases

1.1.1 Etats physiques d'un corps pur

On distingue 3 états physiques différents d'un corps pur :

- **solide** : les atomes ou molécules occupent une place déterminée, un ordre existe.
- **liquide** : les atomes ou molécules se déplacent les uns par rapport aux autres. Cet état est qualifié de condensé car la distance entre atomes ou molécules voisins est faible. Sa densité est de l'ordre de grandeur du solide.
- **gaz** : les distances entre particules sont beaucoup plus grandes, c'est l'état le moins ordonné.

Terminologie pour les changements d'état :



1.1.2 Variance d'un système polyphasé (pas au programme)

Définition :

Pour un système en équilibre chimique polyphasé, la variance est le nombre total de paramètres intensifs que l'on peut fixer librement sans rompre l'équilibre.

Pour un unique corps pur sous plusieurs phases, on peut appliquer la règle des phases :

$$v = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

Avec : v = Variance (sans dimension)

φ = Nombre de phases présentes (sans dimension)

1.1.3 Diagramme d'état (P,T)

Définition :

Dans un **diagramme (P,T)**, on représente la pression (P) du corps pur en fonction de sa température (T). On peut ainsi faire apparaître ses trois états physiques (solide (S), liquide (L), gaz ou vapeur (V)) ainsi que les courbes représentant ses changements d'état (= courbe d'équilibre diphasé) :

- **courbe de fusion** : équilibre solide-liquide
- **courbe de vaporisation** : équilibre liquide-gaz
- **courbe de sublimation** : équilibre solide-gaz

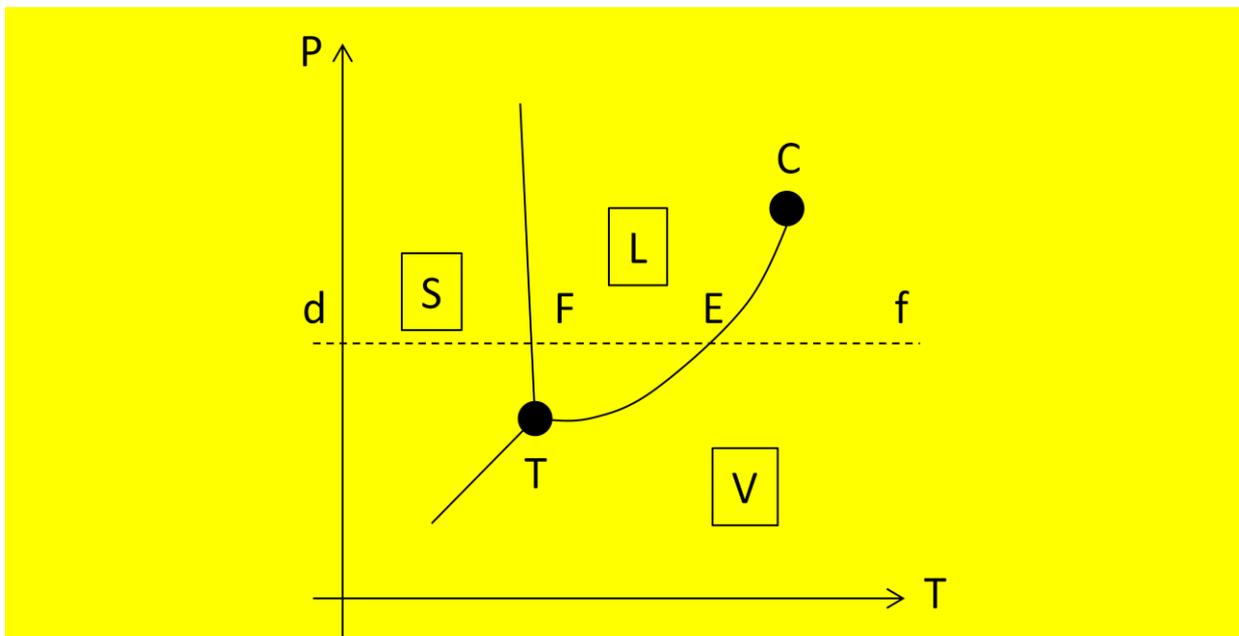
Exemple du diagramme de l'eau :

- **Point triple (T)** : se trouve à l'intersection des 3 courbes d'équilibre diphasé ($T_T = 273 \text{ K}$, $P_T = 6.10^2 \text{ Pa}$). Le corps pur est présent sous trois phases. Sa variance est nulle, on comprend alors qu'il faille le placer à une température et une pression fixées pour l'observer dans cet état.

- **Point critique (C)** : limite la courbe d'équilibre liquide-vapeur ($T_C = 647 \text{ K}$, $P_C = 230.10^5 \text{ Pa}$). Passer ce point, il est difficile de discriminer l'état liquide de gazeux, les distances entre molécules sont plus ou moins grandes. En contournant le point C, on ne verra donc pas de surface de séparation entre les deux états, on parle d'état fluide.

Particularité du diagramme de l'eau :

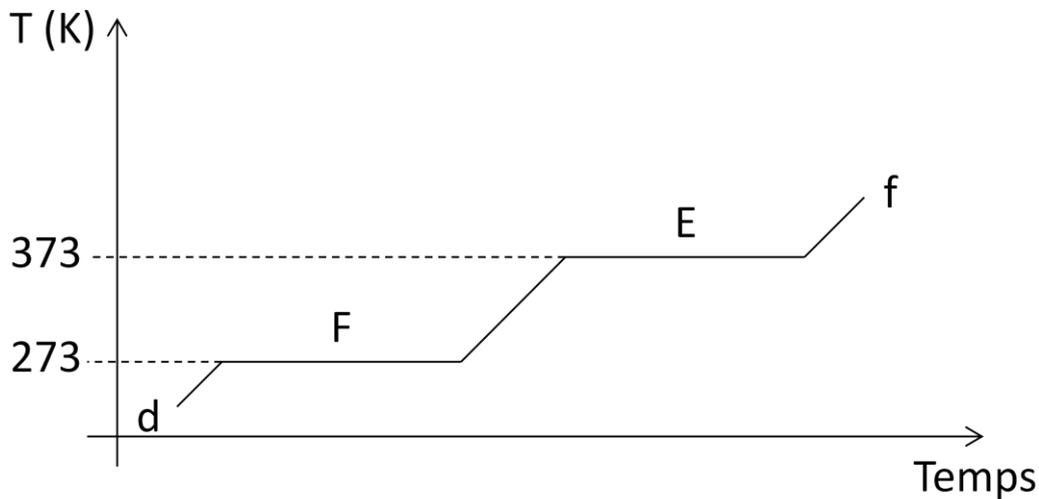
- la courbe d'équilibre liquide-solide est quasi verticale (pente négative). Cette propriété rare (pas le cas général) explique que la glace flotte sur l'eau. Le volume massique de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide.



Suivons la courbe isobare df à pression constante ($P = 10^5 \text{ Pa}$) :

- au départ, le système est sous forme solide (= glace)
- la température augmente, on arrive en F (Fusion). La glace fond à température constante ($T = 273 \text{ K}$).
- la température ré-augmente, on arrive en E (Ebullition). L'eau bout à température constante ($T = 373 \text{ K}$).

Si l'on représente la température en fonction du temps, on remarque l'existence de palier de température durant les changements d'état. Les **changements d'état** se font à **température constante**.



1.1.4 Enthalpie et entropie de changement d'état

Supposons la **transformation réversible** ayant lieu à **pression constante**. Le premier principe de la thermodynamique nous dit que l'on peut identifier l'énergie thermique apportée à la variation d'enthalpie du système.

$$dH = \delta Q_p$$

Définition :

Au cours d'un changement d'état, l'apport d'énergie thermique sous pression constante permet la fusion ou la vaporisation d'une quantité de corps pur, sans variation de température. On peut relier le transfert thermique à la masse dm de corps changeant d'état par :

$$\delta Q_p = dm \cdot l \quad (1)$$

Avec : δQ_p = Energie thermique à pression constante en J
 dm = Masse de corps changeant d'état en kg
 l = Enthalpie massique de changement d'état en $J \cdot kg^{-1}$

L'enthalpie massique de changement d'état est couramment appelée **chaleur latente massique de changement d'état**. Elle peut être notée l_f si elle correspond à la fusion, ou l_v si elle correspond à la vaporisation.

Hors changement d'état, on retrouve la formule explicitée dans le cours de première année. A pression constante, le transfert thermique est accompagné d'une variation de température.

$$\delta Q_p = m \cdot c_p \cdot dT \quad (2)$$

Avec : δQ_p = Energie thermique à pression constante en J
 m = Masse du corps pur en kg
 c_p = Capacité thermique massique en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

dT = Variation de température accompagnant le transfert thermique en K

Pour le même type de transformation (réversible à pression constante), on peut exprimer **l'entropie massique de changement d'état** par :

$$dS = \frac{l}{T} dm = s.dm \quad (3)$$

Avec :	dS	=	Variation d'entropie du système en $J.K^{-1}$
	l	=	Enthalpie massique de changement d'état en $J.kg^{-1}$
	T	=	Température constante du changement d'état en K
	s	=	Entropie massique de changement d'état en $J.kg^{-1}.c$
	dm	=	Masse de corps changeant d'état en kg

On peut aussi définir les enthalpies et entropies molaires de changement d'état par :

$$dH = n.L_m \quad (4)$$

Avec :	dH	=	Variation d'enthalpie du système en J
	n	=	Nombre de moles du système en mol
	L_m	=	Enthalpie molaire de changement d'état en $J.mol^{-1}$

L'enthalpie molaire de changement d'état d'une phase α à une phase β s'écrit aussi souvent sous la forme $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m$.

$$S_m = \frac{L_m}{T} \quad (5)$$

Avec :	S_m	=	Entropie molaire de changement d'état en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
	L_m	=	Enthalpie molaire de changement d'état en $J.mol^{-1}$
	T	=	Température constante du changement d'état en K

L'entropie molaire de changement d'état d'une phase α à une phase β s'écrit aussi souvent sous la forme $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m$.

Soit un cycle thermodynamique réversible, faisant le tour du point triple sur le diagramme (P,T) sous pression et température fixées. Le corps pur va alors changer des états solide à liquide (fusion : $\Delta_{fus} H_m$) puis à gazeux (vaporisation : $\Delta_{vap} H_m$) avant de revenir à l'état solide (condensation : $\Delta_{cond} H_m = -\Delta_{sub} H_m$). On a une variation d'enthalpie nulle due au cycle et la relation suivante :

$$\Delta H = \Delta_{fus} H_m + \Delta_{vap} H_m + \Delta_{cond} H_m = \Delta_{fus} H_m + \Delta_{vap} H_m - \Delta_{sub} H_m = 0$$

On a donc au point triple :

$$\Delta_{fus} H_m + \Delta_{vap} H_m = \Delta_{sub} H_m$$

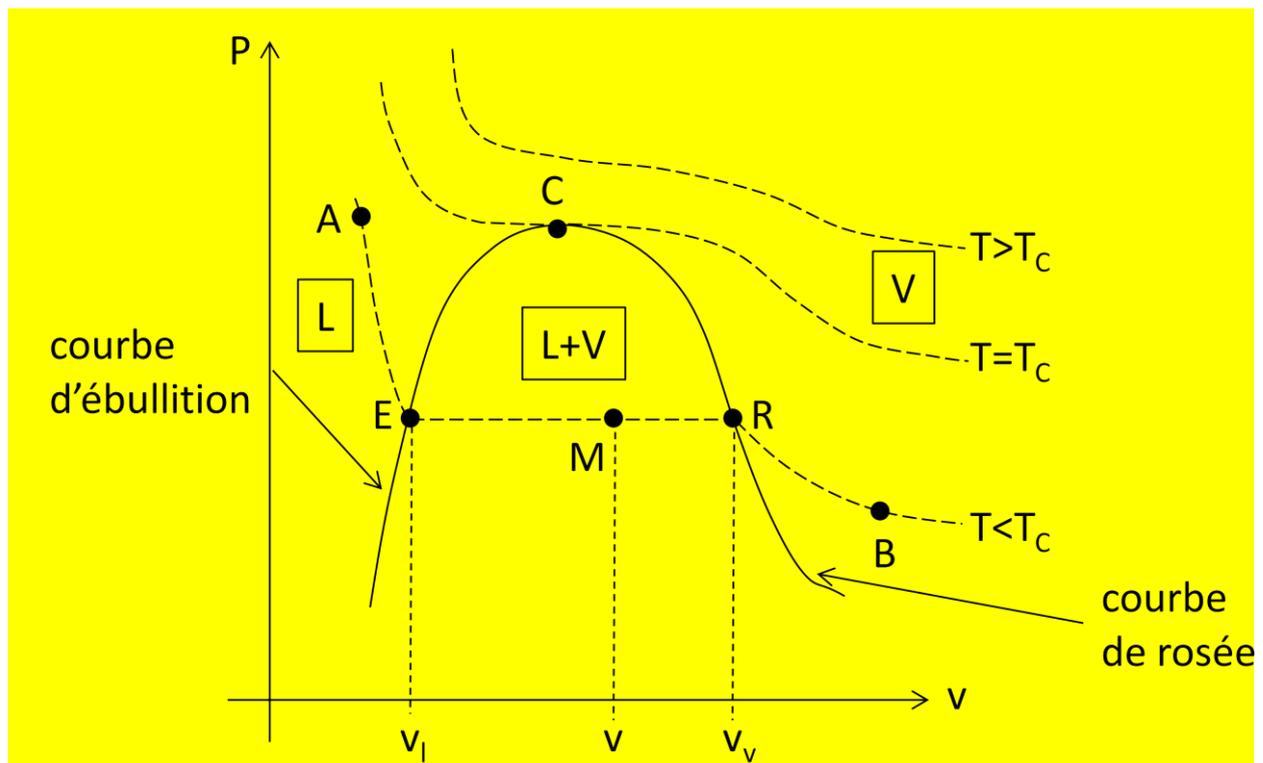
1.2 Etude de l'équilibre liquide vapeur

1.2.1 Diagramme (P,v) dit de Clapeyron

En diagramme (P,T), la phase de vaporisation est représentée par un unique point E à pression constante. Or, le volume du système notamment va changer considérablement, d'où la nécessité d'un nouveau diagramme.

Exemple : un kg d'eau

Son volume occupe : - sous forme liquide : 1L, soit 10^{-3} m^3 à 373K
- sous forme gazeuse : $1,69 \text{ m}^3$



Définition :

Dans un **diagramme de Clapeyron**, on représente la pression (P) du système en fonction du volume massique du corps pur (v). On ne s'intéresse ici qu'à l'équilibre liquide vapeur, ce sont donc les deux états qui apparaissent sur le diagramme de Clapeyron, ainsi que leur mélange diphasé.

Représentation d'une isotherme (auss appelé isothermes d'Andrews):

- phase liquide (point A) : le système est très peu compressible, la courbe est quasi verticale
- au cours du changement d'état (de E à R) : la pression ne varie pas et la température constante, on obtient un lieu horizontal = **courbe ou palier de saturation ou de changement d'état**. Le système diphasé est qualifié de **vapeur saturante**. Au point E, on parle de **liquide saturant** et au point R, de **vapeur saturante sèche**.
- phase vapeur (point B) : la diminution de pression s'accompagne d'une augmentation de volume, la courbe est décroissante (hyperbole pour un gaz parfait). On parle de **vapeur sèche**.

Si $T = T_c$, l'isotherme passe par le point critique (C), on a un point d'inflexion.

Si $T > T_c$, aucun palier n'est décrit.

1.2.2 Analyse d'un système diphasé liquide-vapeur

On considère une masse m de corps pur en équilibre sous deux phases (vapeur saturante). Son état est défini par deux paramètres intensifs :

- la pression ou la température
- la proportion de masse de vapeur

Définition :

On définit le **taux de vapeur** ou **titre massique en vapeur**, x , par :

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad (6)$$

Avec :	x	=	Titre massique en vapeur (sans dimension)
	m_v	=	Masse de vapeur en kg
	m_l	=	Masse de liquide en kg
	m	=	Masse total du système en kg

Si le système est sous forme de liquide saturante, x est nul ; s'il est sous forme de vapeur saturante sèche, x est égal à 1.

Les deux phases étant disjointes, le volume du système (V) est égal à la somme des volumes de liquide (v_l) et de vapeur (v_v), soit :

$$V = m_v v_v + m_l v_l$$

Le **volume massique** au point M (d'abscisse v) appartenant au palier de saturation est donc égal à :

$$v = \frac{V}{m} = v_l + (v_v - v_l)x \quad (7)$$

Avec :	v	=	Volume massique au point M en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
	V	=	Volume du système en m^3
	m	=	Masse total du système en kg
	v_l	=	Volume massique de liquide en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
	v_v	=	Volume massique de vapeur en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
	x	=	Titre massique en vapeur (sans dimension)

On peut mesurer x sur le palier de saturation en prenant le rapport des distances EM sur ER. C'est la **règle des segments**.

1.2.3 Enthalpie et entropie massiques du système diphasé

On considère toujours une **transformation réversible isobare** (donc isotherme) qui correspond à la vaporisation d'une masse dm de vapeur. La variation d'enthalpie est donnée par (1) (avec l_v = enthalpie massique de vaporisation) et la variation du taux de vapeur par (6). Soit :

$$dH = dm \cdot l_v \quad \text{et} \quad dm = m \cdot dx$$

On obtient donc au final, une variation d'enthalpie massique (dh) de :

$$dh = l_v \cdot dx$$

En intégrant cette équation sur le palier de saturation, on obtient l'enthalpie massique du système diphasé ($h(x)$) :

$$h(x) = h_l + (h_v - h_l)x \quad (8)$$

Avec :	h	=	Enthalpie massique du système au point M en J.kg^{-1}
	h_l	=	Enthalpie massique du liquide saturant en J.kg^{-1}
	h_v	=	Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche en J.kg^{-1}
	x	=	Titre massique en vapeur (sans dimension)

A noter que lorsque x varie de 0 à 1, on peut exprimer les enthalpies massiques en fonction de l'enthalpie massique de vaporisation :

$$l_v = h_v - h_l \quad (9)$$

Avec :	l_v	=	Enthalpie massique de vaporisation en J.kg^{-1}
	h_v	=	Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche en J.kg^{-1}
	h_l	=	Enthalpie massique du liquide saturant en J.kg^{-1}

De même pour l'entropie donnée par (4), on obtient une variation d'entropie massique (ds) de :

$$ds = \frac{l_v}{T} dx$$

En intégrant cette équation sur le palier de saturation, on obtient l'entropie massique du système diphasé ($s(x)$) :

$$s(x) = s_l + (s_v - s_l)x \quad (10)$$

Avec :	s	=	Entropie massique du système au point M en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	s_l	=	Entropie massique du liquide saturant en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	s_v	=	Entropie massique de la vapeur saturante sèche en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	x	=	Titre massique en vapeur (sans dimension)

On peut enfin relier enthalpies et entropies massiques par :

$$h_v - h_l = T(s_v - s_l) \quad (11)$$

Avec :	h_v	=	Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche en J.kg^{-1}
	h_l	=	Enthalpie massique du liquide saturant en J.kg^{-1}
	T	=	Température constante du changement d'état en K
	s_v	=	Entropie massique de la vapeur saturante sèche en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	s_l	=	Entropie massique du liquide saturant en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Il existe des tables de données thermodynamiques donnant les valeurs de ces enthalpies et entropies massiques.

1.2.4 Relation de Clapeyron (hors programme)

Des considérations de thermodynamique sur l'équilibre de changement d'état permettent d'établir une relation entre l'enthalpie de changement d'état et la pente de la courbe d'équilibre pour la pression considérée sur le diagramme (P,T).

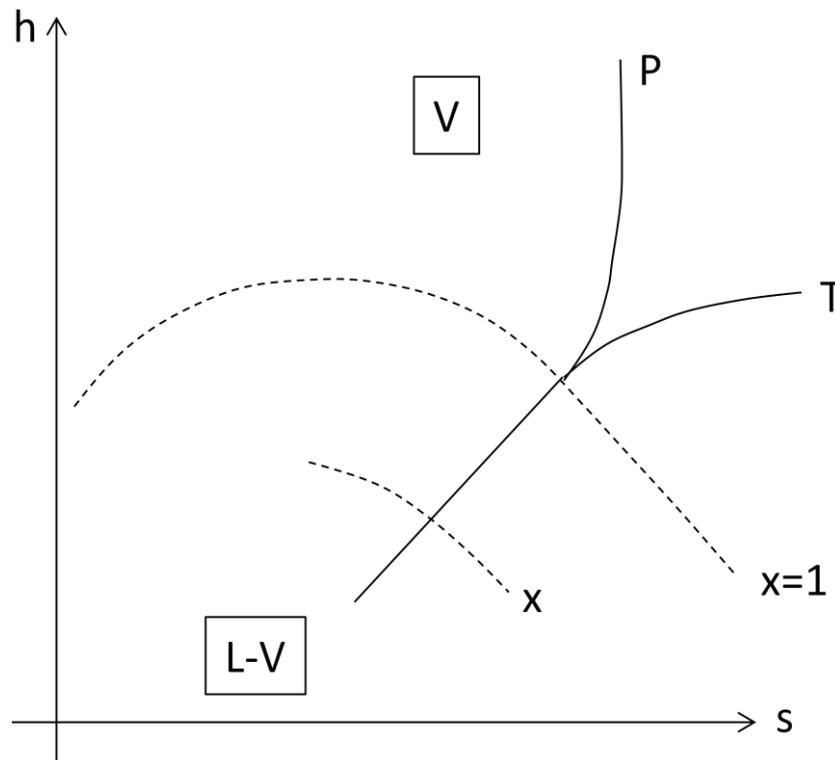
$$l_v = T(v_v - v_l) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{L-V}$$

Avec :	l_v	=	Enthalpie massique de vaporisation en $J.kg^{-1}$
	T	=	Température constante du changement d'état en K
	v_v	=	Volume massique de vapeur en $m^3.kg^{-1}$
	v_l	=	Volume massique de liquide en $m^3.kg^{-1}$
	$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{L-V}$	=	Pente de la courbe d'équilibre pour la pression considérée en $Pa. K^{-1}$

1.2.5 Diagrammes entropiques (hors programme)

1.2.5.1 Diagramme (h,s)

Dans un **diagramme (h,s) dit de Mollier**, on représente l'enthalpie massique (h) du système en fonction de l'entropie massique du système (s). On y distingue deux zones, séparées par une frontière qui n'est autre que le lieu de la vapeur saturante sèche (titre massique en vapeur égal à 1). Dans la zone supérieure, la vapeur est sèche : on distingue donc les courbes isobares et isothermes. Dans la zone inférieure, la vapeur est saturante : les isobares et isothermes sont confondues. Il faut alors faire intervenir le titre massique en vapeur, lu sur les courbes à x constant (courbes isotitres). Les courbes isobares et isothermes se rejoignent donc sur la courbe de saturation.



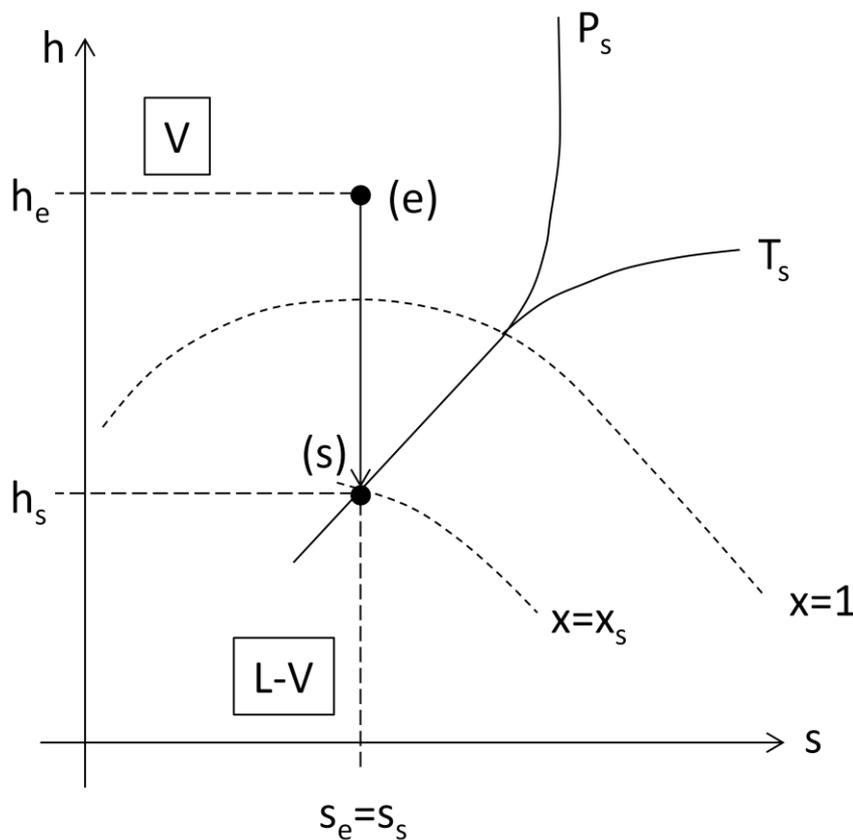
Exemple :

Soit une détente d'un système liquide-vapeur dans une turbine fonctionnant de façon adiabatique. On se place dans un cas réversible pour une vitesse de sortie négligeable. En connaissant les données thermodynamiques d'entrée (P_e, T_e), on peut placer le point (e). On a alors son enthalpie massique d'entrée h_e et son entropie massique d'entrée s_e .

La vapeur est sèche en entrée et la transformation isentropique car adiabatique réversible. Les entropies massiques d'entrée et de sortie sont donc égales ($s_e = s_s$), le point (s) est situé sur la verticale de (e). La pression de sortie étant connue, ce point se trouve sur l'isobare correspondante. On peut lire le titre massique en vapeur sur la courbe isotitre $x = x_s$ et déterminer son enthalpie massique de sortie h_s .

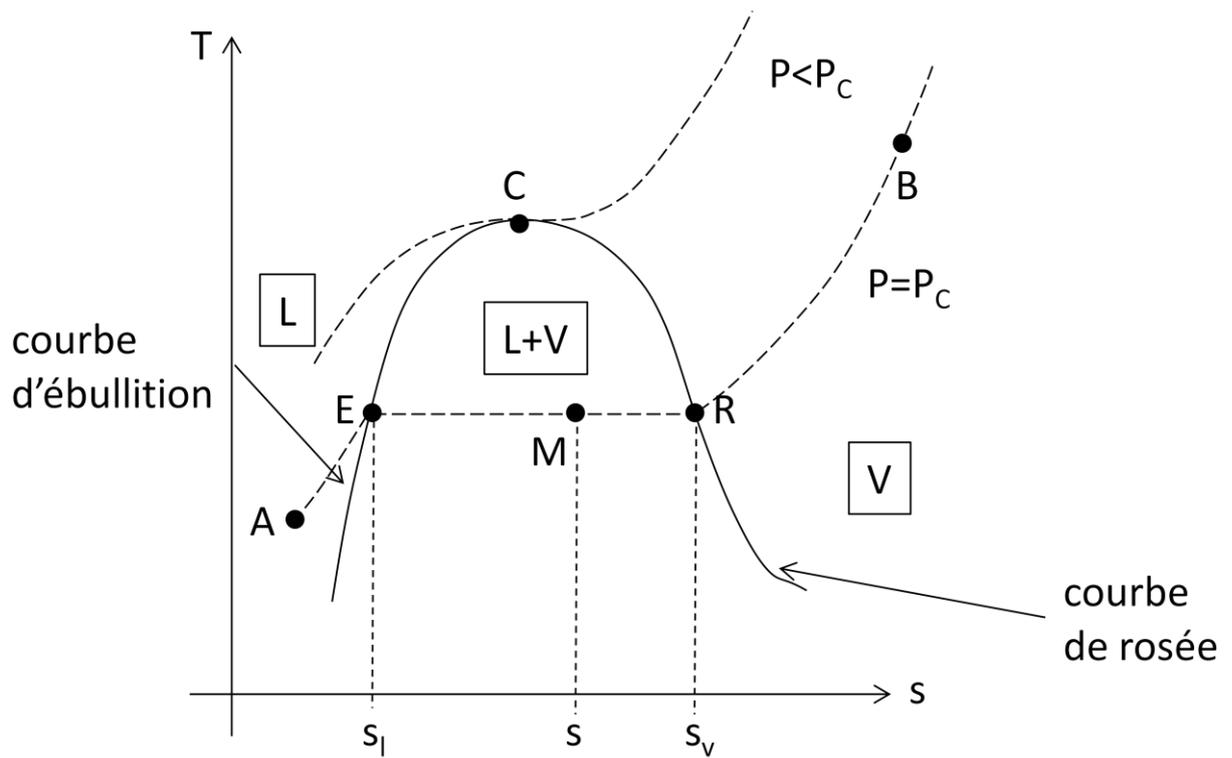
Le travail massique associé à la transformation est alors :

$$(\omega_i)_{Is} = h_s - h_e$$

**1.2.5.2 Diagramme (T,s)**

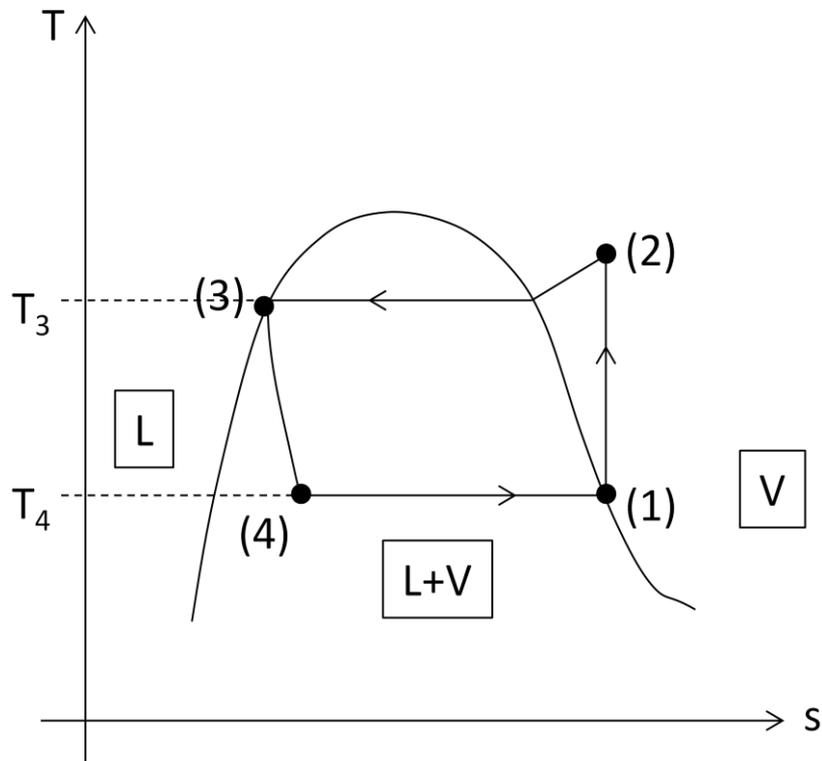
Dans un **diagramme (T,s)**, on représente la température du système (T) en fonction de l'entropie massique du système (s). Pour une température inférieure à la température du point critique, trois zones peuvent être distinguées qui sont séparées par les courbes de rosée et d'ébullition, comme dans le diagramme de Clapeyron :

- la zone de liquide seul
- la zone d'équilibre liquide-vapeur. On y distingue des paliers horizontaux pour les courbes isobares. On peut utiliser la règle des segments comme sur le diagramme de Clapeyron pour déterminer le titre massique en vapeur.
- la zone de vapeur sèche



Exemple :

Exemple d'un cycle de machine frigorifique décrit en paragraphe 2.2.3.



A retenir et savoir faire :

- Représenter un diagramme (P,T) et faire apparaître les différentes phases.
- Représenter un diagramme de Clapeyron (P,v), faire apparaître les différents domaines, ainsi que les points remarquables.
- Connaître la règle des segments et savoir l'appliquer.
- Savoir calculer l'enthalpie et l'entropie massiques d'un système diphasé.
- Savoir utiliser les tables thermodynamiques et les diagrammes d'état lors de l'étude des cycles industriels.

1.3 Exercices d'application

1.3.1 Mélange eau-glace

On mélange sous $P = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa) une masse m_1 d'eau liquide à $T_1 = 300 \text{ K}$ et une masse M_2 de glace à $T_2 = 270 \text{ K}$. La température de changement d'état sous cette pression est $T_f = 273 \text{ K}$, avec une enthalpie de fusion $l_f = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de la glace sont respectivement $c_1 = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $c_2 = 2,1 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

On suppose que le récipient dans lequel évolue le système est calorifugé : on considère la transformation adiabatique et isobare.

- A partir de quelle valeur du rapport m_1/m_2 , l'eau est-elle intégralement liquide dans l'état final ?
- Même question pour un état solide.
- Entre les deux valeurs trouvées précédemment, que est l'état du système à l'équilibre ?

1.3.2 Détermination de l'état du fluide

A la sortie d'une turbine, sous $p = 20 \text{ bar}$, un fluide a été récupéré. Son enthalpie massique est notée h . Les tables de vapeur fournissent les renseignements suivants :

- sous $p = 20 \text{ bar}$, l'équilibre liquide-vapeur a lieu à $T_e = 485 \text{ K}$ alors, $h_l = 909 \text{ kJ.kg}^{-1}$, $h_v = 2801 \text{ kJ.kg}^{-1}$.
- sous $p = 20 \text{ bar}$ et à $T' = 573 \text{ K}$, la vapeur est sèche et son enthalpie massique est $h' = 3024 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

- Déterminer l'état du fluide si $h = 2000 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Quelle est alors la température ?

1.4 Exercices

1.4.1 Vaporisation sur une cuve à mercure

Un tube barométrique cylindrique vertical de section $S = 1\text{cm}^2$ plonge dans une cuve à mercure en contact avec l'atmosphère à la pression p_0 . L'ensemble est maintenu à la température $T_0 = 293\text{ K}$. La longueur utile (c'est-à-dire émergée) du tube est $l = 100\text{ cm}$. La pression atmosphérique est $H = 76\text{ cm Hg}$.

a) On introduit 74 mg d'éther, de masse molaire $M = 74\text{ g.mol}^{-1}$. La pression de vapeur saturante de l'éther à $20\text{ }^\circ\text{C}$ est $P_s = 44\text{ cm Hg}$. On pourra utiliser la masse volumique du mercure liquide ($\rho = 13,6\text{ kg.L}^{-1}$) ou le volume molaire des gaz parfaits ($V_m = 22,4\text{ L.mol}^{-1}$).

Déterminer l'état physique de l'éther.

Préciser la hauteur h_0 de mercure dans le tube.

b) On incline le tube, la longueur utile restant $\ell = 1\text{ m}$. Déterminer l'angle α entre l'horizontale et l'axe du tube pour lequel apparaît la première goutte de liquide.

1.4.2 Compression isotherme d'un mélange liquide-vapeur

On considère un cylindre droit, dont la base a une surface $s = 100\text{ cm}^2$, fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable. On désigne par h la hauteur de ce cylindre ; ses parois sont parfaitement perméables à la chaleur et il est placé dans un thermostat de température constante $T_0 = 373\text{ K}$.

On enferme dans ce cylindre un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau, tous les deux considérés comme des gaz parfaits, sous une pression totale $2 P_0 = 2.10^5\text{ Pa}$. La hauteur initiale du cylindre est $h_0 = 20\text{ cm}$. On donne :

- pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à 373 K : $P_0 = 10^5\text{ Pa}$,
- masse molaire de l'eau $M_0 = 18\text{ g.mol}^{-1}$,
- chaleur latente de vaporisation de l'eau à 373 K : $L_0 = 2250.10^3\text{ J.kg}^{-1}$,
- volume massique de l'eau liquide négligeable devant celui de la vapeur,
- $R = 8,32\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

On augmente très progressivement la pression jusqu'à la valeur finale : $3 P_0 = 3.10^5\text{ Pa}$.

a) Déterminer les pressions partielles P_{af} et P_{vf} de l'air et de la vapeur d'eau, ainsi que la hauteur h_f du cylindre dans l'état final.

b) Par rapport à la masse d'eau totale, quelle proportion se trouve sous forme vapeur dans l'état final ?

c) Quelle aura été la variation d'énergie interne ΔU du contenu du cylindre lors de cette transformation ? Représenter la transformation effectuée pour l'eau dans un diagramme (P,v) .

1.4.3 Vaporisation réversible ou irréversible : bilan entropique

a) Une masse de 1 kg d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston, à $100\text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 atm . Par déplacement infiniment lent du piston, l'ensemble étant dans un thermostat à $100\text{ }^\circ\text{C}$, on réalise la vaporisation totale de l'eau. A l'état final, le volume V_f est égal à $1,67\text{ m}^3$.

Données :

- Chaleur latente massique de vaporisation $L_v = 2,25 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$;
- $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Calculer la chaleur fournie par le thermostat, le travail échangé, les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie de l'eau.

b) On place directement 1 kg d'eau liquide, prise à 100 °C, dans un récipient thermostaté à 100 °C, initialement vide, et de volume $V_f = 1,67 \text{ m}^3$. L'eau s'y vaporise instantanément. Déterminer les mêmes grandeurs qu'au a) ainsi que la création d'entropie.

1.4.4 Titres massiques en vapeur, Echauffement isochore

Un cylindre indilatable, bon conducteur thermique, de capacité thermique négligeable a une longueur totale de 1 m et une section s de 1 m^2 . Une paroi mobile, repérée par sa coordonnée y (telle que $0 \leq y \leq 1$) le divise en deux compartiments A et B (tels que $l_A = y$ et $l_B = 1 - y$). A et B étant initialement vides, on introduit $m_A = 180 \text{ g}$ d'eau ($M_e = 18 \text{ g.mol}^{-1}$) dans A et $m_B = 1800 \text{ g}$ d'eau dans B. On appelle $x = m_v/m$ le titre en vapeur.

1) Le cylindre est dans un thermostat à $t = 100 \text{ °C}$ ($T = 373 \text{ K}$).

1.a) y est fixée à 0,5 m ; déterminer dans chaque compartiment l'état physique de l'eau ; calculer avec précision x_B . En déduire la force F s'exerçant sur le piston.

Données :

- $P_s(100\text{°C}) = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;
- la vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait ; $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- L'eau liquide a pour masse volumique $\rho_l = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ peu dépendante de T .

1.b) Si y varie de 0 à 1 m, tracer la courbe $F(y)$.

2) On fixe définitivement $y = 0,5 \text{ m}$, et on porte brusquement le cylindre dans un autre thermostat à $150 \text{ °C} = T'$, puis on attend l'équilibre. On donne $P'_s(150\text{°C}) = 5 \text{ bar}$.

2.a) Déterminer le nouveau titre x'_B . Représenter dans un diagramme (P,v) la transformation effectuée dans le compartiment B.

2.b) Calculer la chaleur totale reçue par le système dans la transformation.

Données :

- chaleur latente massique de vaporisation de l'eau :
 - à $t' = 150 \text{ °C}$, $L'_v = 2090 \text{ kJ.kg}^{-1}$,
 - à $t = 100 \text{ °C}$, $L_v = 2240 \text{ kJ.kg}^{-1}$,
- capacité thermique isochore de la vapeur d'eau : $c_{vg} = 1,46 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
- capacité thermique du liquide saturant : $c_l = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2.c) Calculer la variation d'entropie du système ainsi que celle de la source. Conclusion ?

1.4.5 Détente de Joule-Kelvin du fréon dans une machine frigorifique

Dans une machine frigorifique, du fréon subit une détente de Joule-Kelvin de l'état A à l'état B. x désignant le titre en vapeur, on donne $T_A = 303\text{K}$, $P_A = 7,5 \text{ bar}$, $x_A = 0$ et $T_B = 263\text{K}$, $P_B = 2,2 \text{ bar}$, l'enthalpie de vaporisation à $T = 263\text{K}$ notée $l_v = 159 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et la capacité thermique massique du fréon liquide $c = 0,96 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ supposée indépendante de la température. Calculer le titre massique en vapeur x_B dans l'état final et la variation d'entropie massique du fluide Δs_{AB} .

1.4.6 Liquéfaction du dioxyde de carbone

Un cylindre à parois diathermanes contient du dioxyde de carbone CO_2 et est maintenu par un thermostat à la température $T_\mu = 0^\circ\text{C}$. Il est initialement sous une pression $P_0 = 1 \text{ bar}$ et occupe alors un volume $V_0 = 100 \text{ L}$. On réduit réversiblement le volume du fluide au centième. Pour simplifier, on assimilera la vapeur de CO_2 à un gaz parfait.

- Représenter la transformation subie par le dioxyde de carbone dans le diagramme de Clapeyron.
- À quelle pression s'attend-on à observer la condensation de la première goutte de liquide ? Comparer à la pression de vapeur saturante expérimentale $P_s = 34,6 \text{ bar}$ à $\mu = 0^\circ\text{C}$.
- Quel est le titre en vapeur à la fin de l'expérience ?
- Calculer la variation d'énergie interne ΔU , la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropie.
- Calculer le travail de compression ainsi que le transfert thermique reçu du thermostat.

Données :

- Masse molaire $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$,
- Coordonnées du point critique $P_c = 74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $V_{mc} = 0,095 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ et $T_c = 304 \text{ K}$,
- Coordonnées du point triple $T_t = 216 \text{ K}$ et $P_t = 5,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,
- Volume massique de la vapeur saturante à $\mu = 0^\circ\text{C}$ $v_v = 0,010 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$,
- Masse volumique du liquide à saturation $\rho_l = 912 \text{ kg.m}^{-3}$,
- Chaleur latente de vaporisation à $\mu = 0^\circ\text{C}$ $l_v = 232 \text{ kJ.kg}^{-1}$.