

EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR - EXERCICES

Cocotte-minute^(R) :

Dans un autocuiseur la pression maximale pouvant être atteinte est de 1,7 bar. En faisant trois approximations, calculer la température correspondante.

On donne : $L_{\text{vap}} = 2,25 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Evolution d'un mélange diphasé :

A $T = 298 \text{ K}$ et sous 1 bar on donne les potentiels chimiques de l'eau liquide et de l'eau vapeur :

$$\mu_{\text{liq}}^{\circ} = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \mu_{\text{vap}}^{\circ} = -229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A $T = 298 \text{ K}$ et sous 1 bar on envisage le système constitué de 1 mol d'eau liquide et une mol d'eau vapeur. Ce système est-il en équilibre ? Prévoir son évolution et calculer l'état final. Calculer également l'entropie créée au cours de cette évolution isotherme et isobare.

Réponse : $S_c = 26,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Formule de Dupré :

- Connaissant la masse volumique moyenne de l'eau liquide, calculer le volume molaire moyen de l'eau liquide. Le comparer au volume molaire standard de l'eau vapeur à 100°C , en utilisant une approximation.
- On suppose que l'enthalpie molaire de vaporisation est une fonction affine de T , soit $L_{\text{vap}}(T) = a - b \cdot T$; justifier le modèle de Dupré : $\ln(P_{\text{sat}}) = \alpha - \beta/T - \gamma \ln(T)$.

Etats du fréon :

On donne le tableau de valeurs suivantes relatives au fréon (P_{sat} est la pression de vapeur saturante) :

θ ($^{\circ}\text{C}$)	P_{sat} (bar)	V_{liq} (litre.kg ⁻¹)	V_{vap} (litre.kg ⁻¹)	H_{liq} (kJ.kg ⁻¹)	H_{vap} (kJ.kg ⁻¹)	S_{liq} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	S_{vap} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
5	3,6	0,73	48,6	4,7	157	0,017	0,565
60	15,2	0,86	11,7	61	178	0,198	0,552

Déterminer les caractéristiques (pression P , volume V , température θ , masse de liquide, entropie S et enthalpie H) de un kg de fréon correspondant à un état :

- température de 5°C et une enthalpie de 61 kJ ;
- pression 15,2 bars et entropie $S = 0,565 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

Au voisinage de 60°C , la vapeur est assimilée à un gaz parfait de capacité $c_p = 0,879 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et de constante $r = 53,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

On représentera ces états sur un diagramme T,s ou P,v .

Equilibre d'un corps pur en équilibre sous deux phases :

On considère du carbone solide en équilibre sous ses phases graphite (quantité n_1) et diamant (quantité n_2), à température et pression constante.

- Ecrire la différentielle dG de son enthalpie libre, en tenant compte du fait que le système est fermé.
- Quelle est la variété stable du carbone à 25°C ?
- Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de graphite pour la transformer en diamant à 25°C ?

Données : à 25°C : $\mu^{\circ}(\text{Diamant}) - \mu^{\circ}(\text{graphite}) = 2850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Volumes molaires (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) : graphite 5,21 ; diamant 3,38.