

TD – Corps pur sous plusieurs phases

Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) [● ○ ○] : difficulté des exercices

I Stockage des fluides _____ [● ○ ○]

Le principal danger du stockage des fluides est l’explosion. Nous étudions dans un premier temps le cas du dioxyde de carbone, dont on donne le diagramme de Clapeyron ci-dessous. La température du point critique du CO_2 est $T_c = 304 \text{ K}$, soit $31 \text{ }^\circ\text{C}$, supérieure à la température ambiante qu’on prendra égale à $17 \text{ }^\circ\text{C}$.

La bouteille en acier contenant le fluide est indéformable. Elle peut résister à une pression de 90 bar.

1 - On envisage de le stocker **sous forme gaz**, sous 30 bar.

a - Placer le point qui représente l’état du système dans le diagramme de Clapeyron (on rappelle que $T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$). Que valent le volume massique et la masse volumique du système ?

b - On envisage une augmentation de température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (exposition au Soleil par exemple).

La bouteille contenant le fluide étant indéformable, le volume massique v change-t-il ?

Tracer alors l’évolution du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale ?

Il n’y a ainsi pas de problème d’augmentation trop importante de pression. Mais en revanche, la masse volumique n’est pas très importante et le stockage nécessite donc un volume très important.

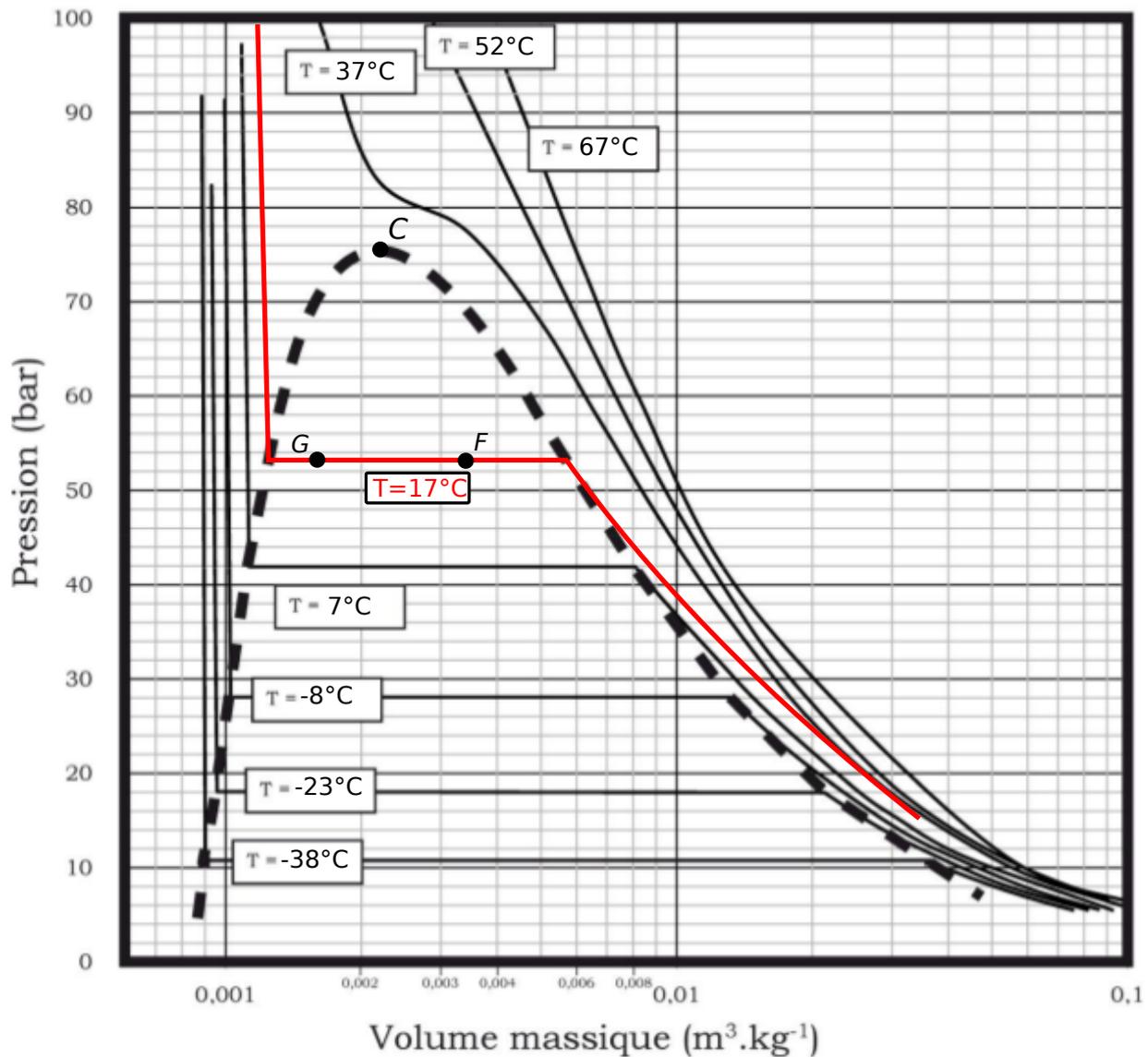
2 - Pour le stocker de façon compacte, on choisit une masse volumique plus importante, donc un volume massique plus faible. Toujours à $17 \text{ }^\circ\text{C}$, on envisage un stockage **sous forme liquide et vapeur à la fois**, représentée par le point F sur le diagramme.

a - Pour une augmentation de température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, tracer l’évolution du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale ?

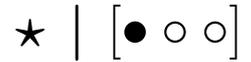
b - Même question si on choisit une proportion de liquide initiale plus importante (point G sur le diagramme).

3 - Enfin, le plus efficace en terme de place est de le stocker **sous forme entièrement liquide**. À la température ambiante de $17 \text{ }^\circ\text{C}$, nous choisissons une pression de 60 bar.

- a - Placer le point qui représente l'état du système dans le diagramme de Clapeyron.
 - b - Pour une augmentation de température de 20 °C, tracer l'évolution du système dans le diagramme. Quelle est la pression finale ?
- 4 - En conclusion, sous quelle forme est-il plus avantageux de stocker un fluide comme le CO₂ pour lequel $T_{\text{ambiante}} < T_{\text{critique}}$, et dans quelle zone du diagramme faut-il se placer ?
- 5 - Il y a des cas où la température ambiante est supérieure à la température critique du fluide (N₂ où $T_C = -147\text{ °C}$, H₂ où $T_C = -240\text{ °C}$, ...). Y a-t-il des précautions du même type que précédemment à prendre dans ce cas là ?



II Boisson rafraîchissante



Il fait chaud (30°C !) et on a malheureusement oublié de mettre la bouteille de jus d'orange au frais.

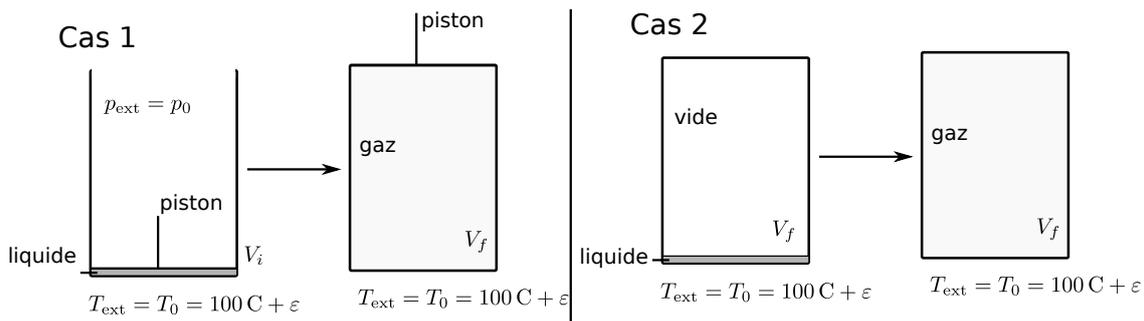
On dispose heureusement d'un congélateur (-15°C) et de glaçons, mais en nombre restreints. Quelle masse de glaçons faut-il ajouter dans un verre de 20 cl pour que le jus d'orange soit à 0°C (entièrement liquide et sans reste de glace) ?

On prendra $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour l'eau liquide et $c = 2,06 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la glace. On donne également l'enthalpie massique de fusion de l'eau sous 1 bar $l_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, et l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau sous 1 bar $l_{\text{vap}} = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Indice : Décomposer la transformation en étapes (glace+liquide \rightarrow glace+liquide tous à 0°C \rightarrow liquide+liquide tous à 0°C) et utiliser ΔH . Supposer que la transformation est assez rapide pour négliger les échanges thermiques avec le milieu extérieur.

III Vaporisation réversible ou irréversible



1 - Une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T = 100^\circ\text{C}$ sous une pression $p_0 = 1,0 \text{ bar}$. Le volume initial est tel que l'eau liquide prend tout l'espace.

L'ensemble est placé dans un thermostat à $T_0 = 100^\circ\text{C} + \varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$ négligeable.

On laisse le piston libre de se déplacer sans frottement. On constate que l'eau se vaporise progressivement, ce qui entraîne une augmentation du volume et un déplacement lent du piston. On le bloque dès que la vaporisation de l'eau est complète.

Calculer les volumes initiaux et finaux, la variation d'enthalpie, le transfert thermique fourni par le thermostat, le travail échangé, les variations d'énergie interne et d'entropie, ainsi que l'entropie créée.

2 - On réalise une seconde expérience : on place directement la masse m d'eau liquide, prise à $T = 100^\circ\text{C}$, dans un récipient thermostaté à 100°C initialement vide, supposé indéformable, et de volume V_f identique au volume final atteint dans l'expérience 1. L'eau s'y vaporise instantanément.

Déterminer les mêmes grandeurs que pour la première expérience.

3 - Vérifier que $(T_0 S_{\text{créée}})_{\text{expérience 2}} = |W|_{\text{expérience 1}}$.

Données : $v_g = 1.67 \text{ m}^3/\text{kg}$ pour le volume massique de l'eau sous forme de vapeur saturée à 100°C , $v_l = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ pour celui de l'eau liquide, et $\Delta h_{\text{vap}} = 2.25 \text{ MJ}/\text{kg}$ pour l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau sous 100°C .

IV Jean Perrin [●●○]

Dans son livre "Les atomes", Jean Perrin (prix Nobel de physique 1926) explique que "si on fond de la glace en refroidissant du mercure de 100°C à 0°C , on trouve toujours 42 g de glace fondue par kilogramme de mercure employé, que l'on opère par contact ou par rayonnement ou de toute autre manière."

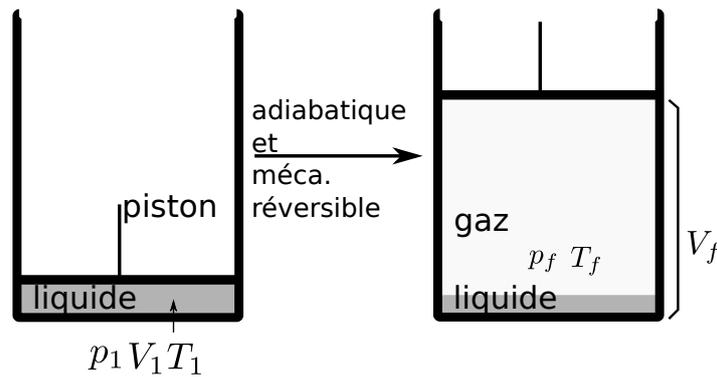
Il est sous-entendu que l'expérience est réalisée dans une enceinte calorifugée, sous pression $p_0 = 1.0 \text{ bar}$ constante.

Vérifier par un calcul que Jean Perrin a bien raison.

Données :

- Capacités thermiques massiques de la glace : $c_{\text{gl}} = 2.06 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, de l'eau liquide : $c_{\text{liq}} = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, du mercure liquide : $c_{\text{Hg}} = 0.139 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Enthalpies massiques de fusion et de vaporisation de l'eau : $\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\Delta h_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

V Vaporisation adiabatique réversible [•••]



Une masse $m = 1,0\text{ kg}$ d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T_1 = 311\text{ °C}$ sous une pression $p_1 = 100\text{ bar}$. Le volume initial, noté V_1 , est tel que l'eau liquide prend tout l'espace. L'eau est à l'état de liquide saturant, car $p_1 = p_{\text{sat}}(T_1)$.

L'ensemble est calorifugé, et l'évolution est donc supposée adiabatique.

La pression atmosphérique est de 1 bar. Le piston est initialement bloqué par une cale. On la retire, et on retient le piston pour qu'il se déplace très lentement et que la pression dans l'enceinte atteigne très progressivement $p_f = 1\text{ bar}$. La détente est donc réversible.

On suppose que l'état final est un état où du liquide et du gaz coexistent.

- 1 - Déterminer la température finale.
- 2 - En raisonnant à l'aide de l'entropie, déterminer le titre en vapeur x_v dans l'état final.
- 3 - En déduire le volume final.
- 4 - Calculer la variation d'enthalpie.
- 5 - Déterminer le travail W récupéré lors de cette détente.

Données pour les questions qui précèdent (toutes ne sont pas utiles) :

Propriétés du liquide saturant ou de la vapeur saturante :

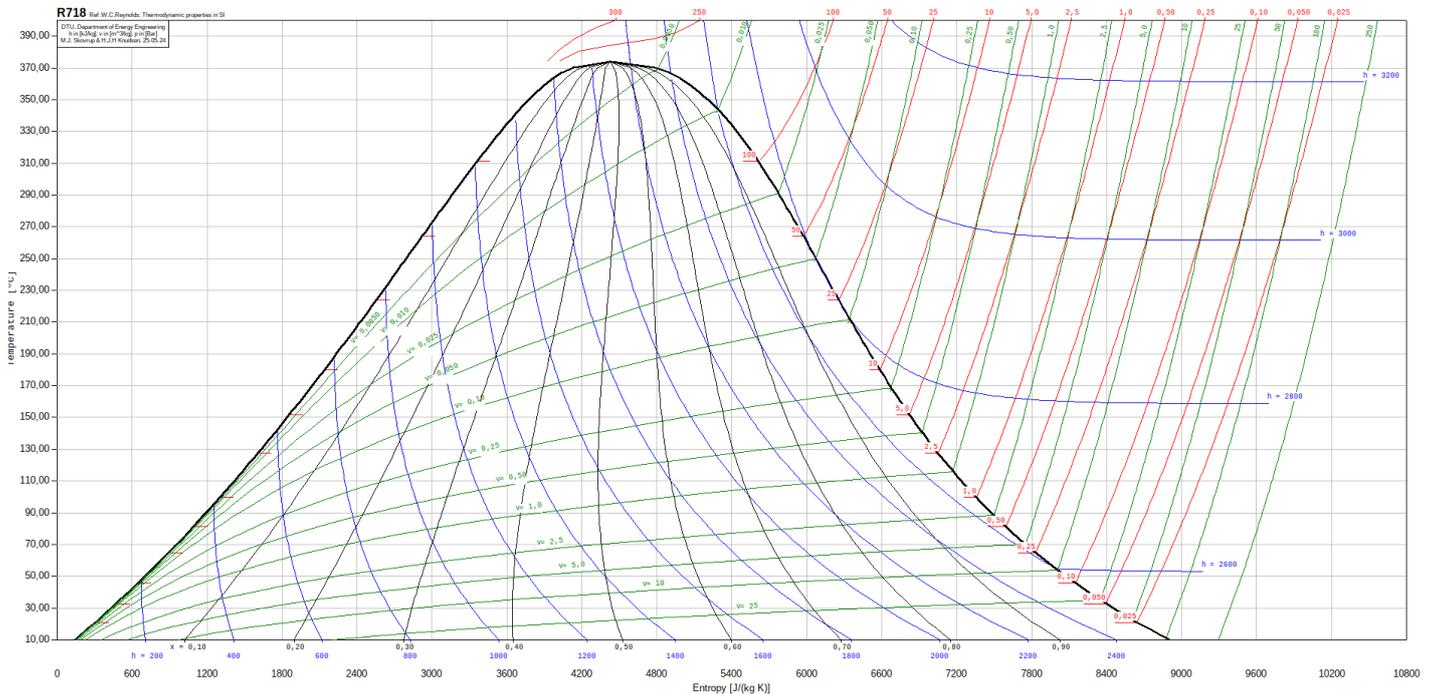
T	v_l	v_g
100 °C	$1,0 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$	$1,67\text{ m}^3/\text{kg}$
311 °C	$1,5 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$	$1,83 \times 10^{-2}\text{ m}^3/\text{kg}$

T	h_l	h_v	Δh_{vap}
100 °C	$0,42\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,68\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,26\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
311 °C	$1,40\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,73\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1,33\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

T	s_l	s_v	Δs_{vap}
100 °C	$1,31\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$7,35\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6,05\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
311 °C	$3,35\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$5,62\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,27\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

6 - À partir de cette question uniquement, on utilise le diagramme $T-s$. Placer l'état initial. Puis connaissant la température finale (question 1), en déduire la position de l'état final.

Confirmer alors les valeurs précédentes de x_v , de V_f et de ΔH .



Correction :

1 - On connaît $p_f = 1 \text{ bar}$, on en déduit (équilibre diphasique) $T_f = 100^\circ\text{C}$.

2 - D'après le second principe appliqué à l'ensemble : $\Delta S = S_c + S_e = 0$. On a donc s_{final} qui est connu, c'est $s_l(311^\circ\text{C})$.

On a d'autre part $s_{\text{final}} = x_v s_v(100^\circ\text{C}) + (1 - x_v) s_l(100^\circ\text{C})$. On isole x_v . On en déduit :

$$x_v = \frac{s_l(311^\circ\text{C}) - s_l(100^\circ\text{C})}{\Delta s_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})} = \frac{2,044}{6,047} = 0,338.$$

(Dans un diagramme $T-s$, on part d'un point sur la courbe d'ébullition et on descend tout droit jusqu'à croiser p_f . La valeur de x_v s'interprète alors comme un rapport de longueurs projetée sur l'axe des abscisses via la formule ci-dessus. On voit aussi qu'on ne peut jamais tout vaporiser.)

3 - $V_f = mv_f = m(x_v v_v(100^\circ\text{C}) + (1 - x_v) v_l(100^\circ\text{C})) = 565 \text{ L}$.

4 - $h_{\text{initial}} = h_l(311^\circ\text{C})$ et $h_{\text{final}} = x_v h_v(100^\circ\text{C}) + (1 - x_v) h_l(100^\circ\text{C})$. D'où :

$$\Delta H = m(x_v h_v(100^\circ\text{C}) + (1 - x_v) h_l(100^\circ\text{C}) - h_l(311^\circ\text{C})) = -216 \text{ kJ}.$$

5 - $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = W + p_f V_f - p_1 V_1$, donc $-W = p_f V_f - p_1 V_1 - \Delta H = 258 \text{ kJ}$.

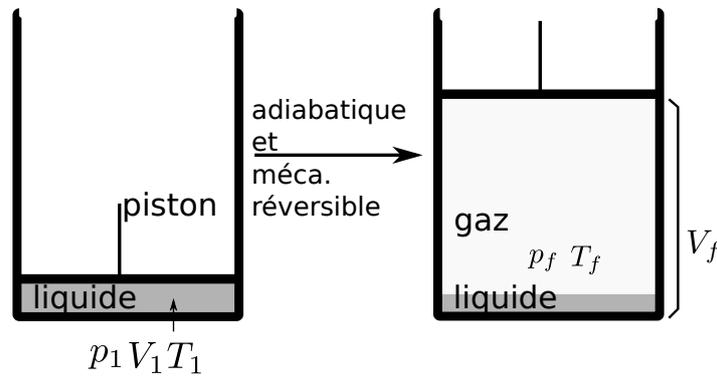
VI Vaporisation adiabatique réversible (diagramme $p-v$) [●●●]

Une masse $m = 1,0\text{ kg}$ d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T_1 = 311\text{ °C}$ sous une pression $p_1 = 100\text{ bar}$. Le volume initial, noté V_1 , est tel que l'eau liquide prend tout l'espace. L'eau est à l'état de liquide saturant, car $p_1 = p_{\text{sat}}(T_1)$.

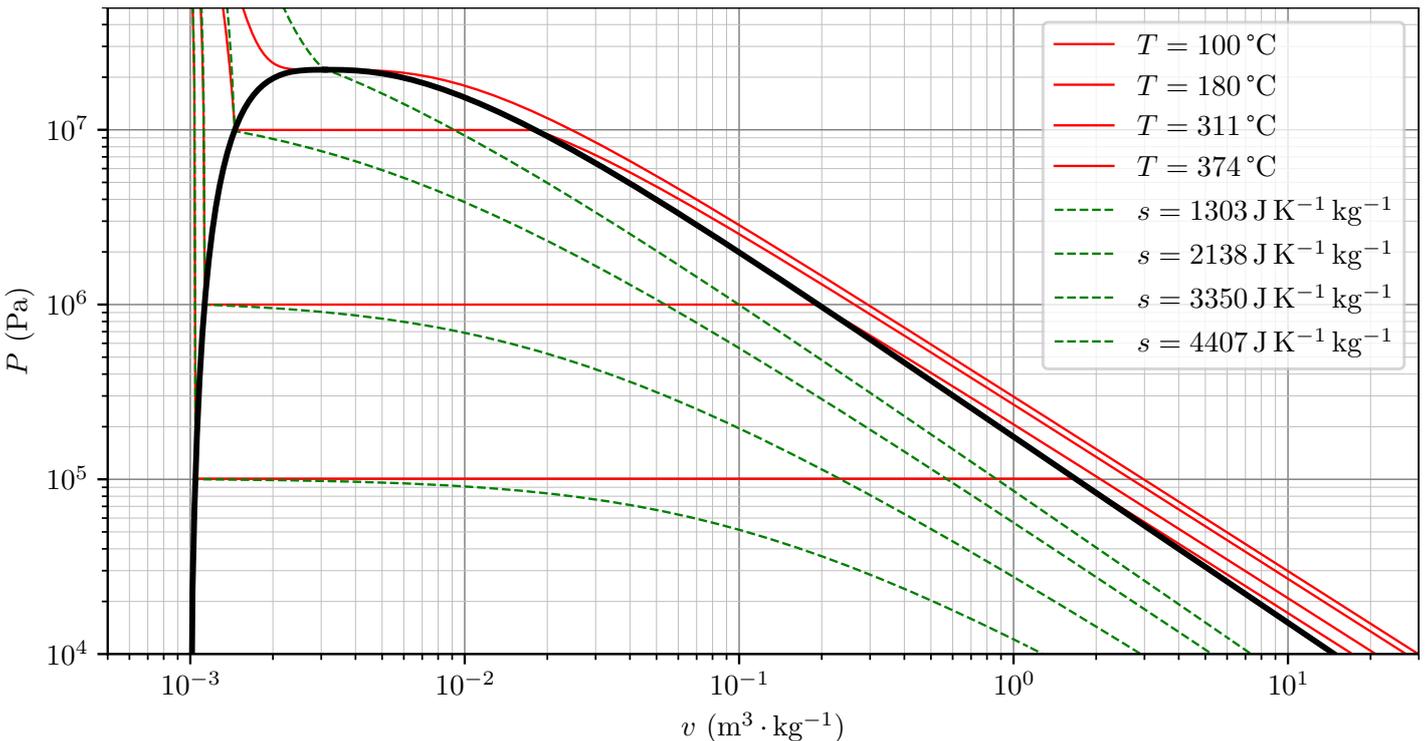
L'ensemble est calorifugé, et l'évolution est donc supposée adiabatique.

La pression atmosphérique est de 1 bar . Le piston est initialement bloqué par une cale. On la retire, et on retient le piston pour qu'il se déplace très lentement et que la pression dans l'enceinte atteigne très progressivement $p_f = 1\text{ bar}$. La détente est donc réversible.

On suppose que l'état final est un état où du liquide et du gaz coexistent.



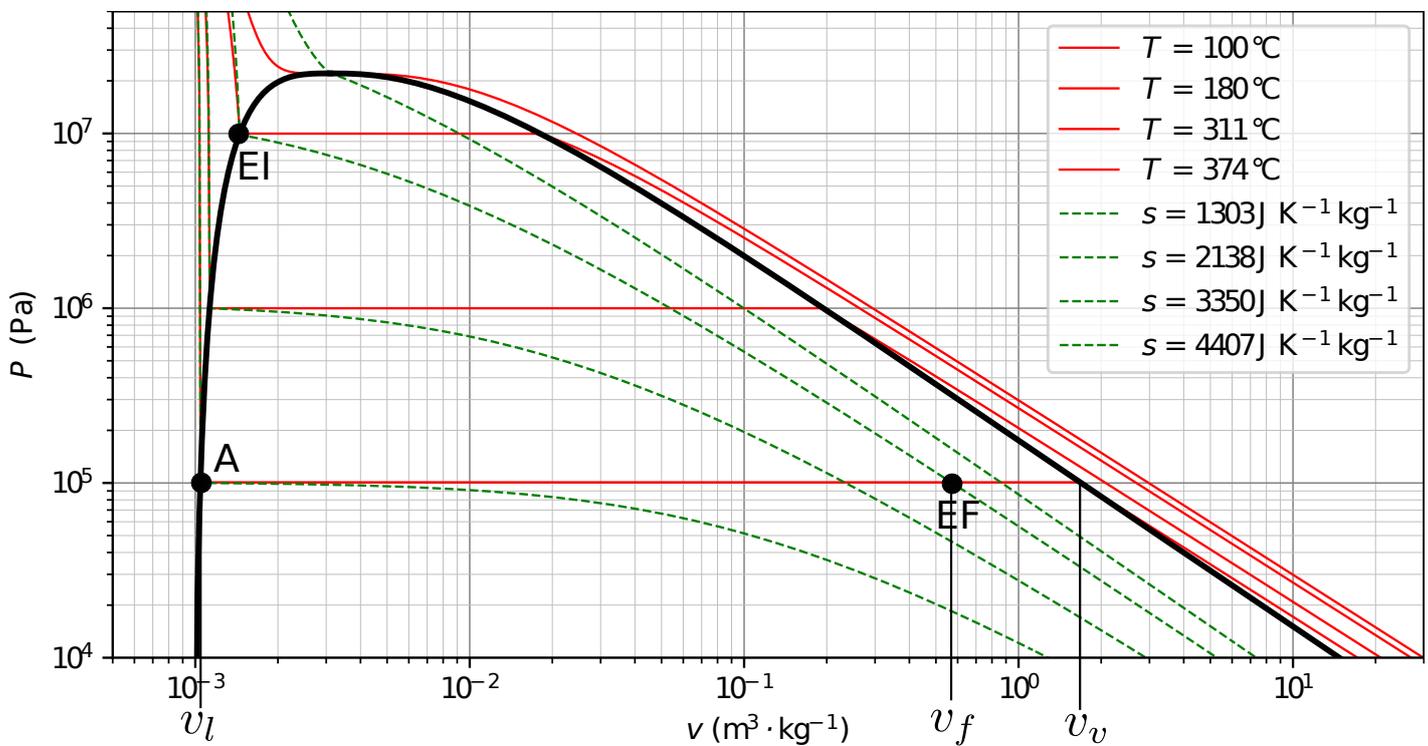
On donne ci-dessous le diagramme $p-v$ de l'eau. Les courbe en trait plein sont des isothermes, la plus basse dans le diagramme est pour 100 °C , celle au dessus pour 180 °C , etc. Les courbes en traits tiretés sont des courbes isentropiques, la plus basse est pour $s = 1303\text{ JK}^{-1}\text{ kg}^{-1}$, celle au-dessus pour $s = 3350\text{ JK}^{-1}\text{ kg}^{-1}$, etc.



On donne également l'enthalpie massique du liquide saturant à deux températures différentes : $h_l(100^\circ\text{C}) = 0,42 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $h_l(311^\circ\text{C}) = 1,40 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; ainsi que l'enthalpie massique de vaporisation à 100°C : $\Delta h_{\text{vap}} = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1 - Placer le point représentatif de l'état initial dans le diagramme p - v . Faire de même pour le point représentatif de l'état final. Quelle est la température finale ?
- 2 - En déduire la valeur du volume final et du titre en vapeur x_v dans l'état final.
- 3 - En imaginant un chemin fictif qui rend le calcul possible, déterminer la variation d'enthalpie ΔH .
- 4 - Déterminer la valeur du travail W reçu par le système.

Correction



1 - Cf schéma. On suit une évolution à $s = \text{cst}$ car l'évolution est adiabatique et réversible par hypothèse. On lit $T_f = 100^\circ\text{C}$.

2 - On lit sur le diagramme : $v_f \approx 0,58 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On en déduit le volume final : $V_f = m v_f = 0,57 \text{ m}^3$.

Le titre x_v s'obtient à l'aide de la règle des moments. On lit sur le graphique que, pour 10^5 Pa et 100°C , les volumes massiques des liquide et vapeur saturants sont $v_l \approx 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_v \approx 1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Via la relation $v_f = x_v v_v + (1 - x_v) v_l$, on en déduit

$$x_v = \frac{v_f - v_l}{v_v - v_l} \approx 0,335.$$

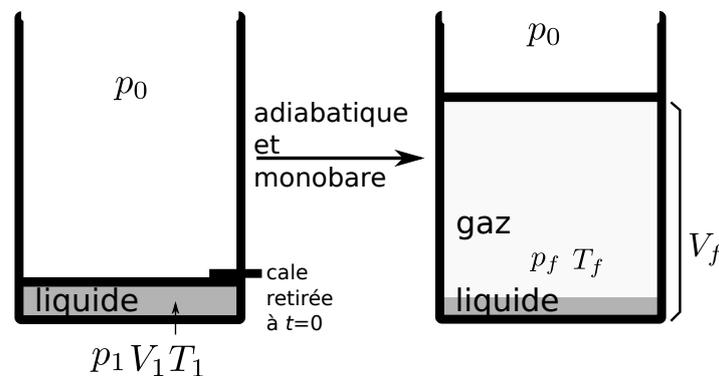
3 - Chemin fictif EI→A→EF : la masse m d'eau est d'abord refroidie de 311 °C et 10 bar à 100 °C et 1 bar, puis s'évapore en partie de façon isobare et isotherme à 100 °C et 1 bar (fraction évaporée x_v). D'où

$$\Delta H = m(h_l(100^\circ\text{C}) - h_l(311^\circ\text{C})) + x_v m \Delta h_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = -223 \text{ kJ.}$$

(Avec $x_v = 0,34$ on trouve -212 kJ.)

4 - $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = W + p_f V_f - p_1 V_1$, donc $-W = p_f V_f - p_1 V_1 - \Delta H = 265 \text{ kJ.}$
C'est une détente, on récupère du travail.

VII Vaporisation adiabatique monobare _____ [•••]



Une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T_1 = 311^\circ\text{C}$ sous une pression $p_1 = 100 \text{ bar}$. Le volume initial, noté V_1 , est tel que l'eau liquide prend tout l'espace. L'eau est à l'état de liquide saturant, car $p_1 = p_{\text{sat}}(T_1)$.

L'ensemble est calorifugé, et l'évolution est donc supposée adiabatique.

La pression atmosphérique est $p_0 = 1 \text{ bar}$ constante. La masse du piston est négligeable. Le piston est initialement bloqué par une cale. On la retire, et on laisse le piston évoluer librement. Après quelques oscillations, le piston s'immobilise. C'est l'état final. On suppose que l'état final est un état où du liquide et du gaz coexistent.

- 1 - Déterminer la variation d'enthalpie ΔH .
- 2 - Déterminer le titre en vapeur x_v dans l'état final.
- 3 - En déduire le volume final et le travail reçu par le système.
- 4 - Calculer la variation d'entropie et l'entropie créée.

Données pour les questions qui précèdent (toutes ne sont pas utiles) :

Propriétés du liquide saturant ou de la vapeur saturante :

T	v_l	v_g
100 °C	$1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	$1.67 \text{ m}^3/\text{kg}$
311 °C	$1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	$1.83 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$

T	h_l	h_v	Δh_{vap}
100 °C	$0,42 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,68 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
311 °C	$1,40 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,73 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1,33 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

T	s_l	s_v	Δs_{vap}
100 °C	$1,31 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$7,35 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6,05 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
311 °C	$3,35 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$5,62 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,27 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Correction

1 - On a d'abord $p_f = 1 \text{ bar}$ (équilibre du piston) et $T_f = 100 \text{ °C}$ (équilibre liquide-vapeur). On a aussi $V_1 = m v_l(311 \text{ °C}) = 1,5 \text{ L}$.

On ne peut pas appliquer le premier principe version H , car bien que monobare, la transformation ne vérifie pas $p_{\text{ini}} = p_{\text{finale}} = p_{\text{ext}}$.

On ne peut pas utiliser les valeurs du tableau pour H , car on ne connaît pas le titre vapeur final.

Utilisons $H = U + pV$. On a alors $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p_f V_f - p_1 V_1$.

Avec le premier principe (on raisonne toujours sur le système {eau+enceinte+piston}) :

$$\Delta U = W = -p_0(V_f - V_1),$$

car $Q = 0$ (adiabatique) et le calcul du travail est pour le cas monobare.

On rappelle que $p_f = p_0$. On a donc :

$$\Delta H = -p_0(V_f - V_1) + p_f V_f - p_1 V_1 = (p_0 - p_1)V_1 = -14,85 \text{ kJ}.$$

2 - Dans l'état final, $H_f = H_{\text{ini}} + \Delta H = m h_l(311 \text{ °C}) + \Delta H = 1,385 \text{ MJ}$ (on remarque que l'évolution est donc quasiment isenthalpe, avec une variation de H de 1 %).

Or on a aussi : $h_f = x_v h_v(100 \text{ °C}) + (1 - x_v) h_l(100 \text{ °C})$, donc

$$x_v = \frac{h_f - h_l(100 \text{ °C})}{h_v(100 \text{ °C}) - h_l(100 \text{ °C})} = 0,427.$$

3 - $V_f = m(x_v v_v + (1 - x_v) v_l) = 714 \text{ L}$.

$$W = -p_0(V_f - V_1) = -71 \text{ kJ}.$$

4 - $S_{\text{créée}} = \Delta S = m(x_v s_v(100 \text{ °C}) + (1 - x_v) s_l(100 \text{ °C})) - m s_l(311 \text{ °C}) = 539 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'irréversibilité provient de la pression du système non égale à la pression extérieure. D'un point de vue énergétique, la différence initiale de pression n'est pas récupérée sous forme de travail (en freinant la détente par une tige connectée au piston). Cette énergie est dissipée sous forme de frottements (nécessairement présents pour stopper les oscillations du piston).