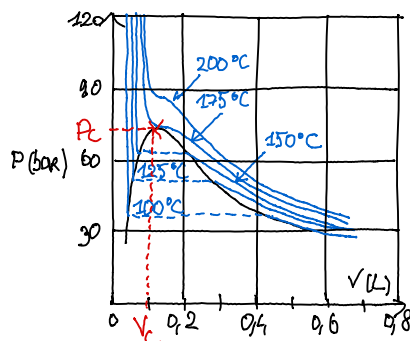


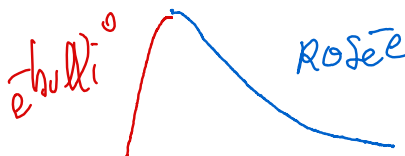
Correction du TD

I Isothermes d'ANDREWS

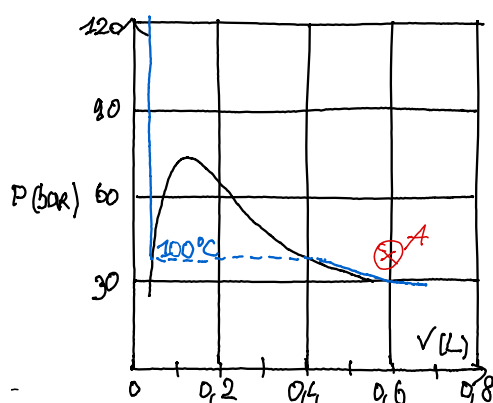
1)

On lit $V_C = 0,1 \text{ L}$ et $P_C = 70 \text{ bar}$.

2)



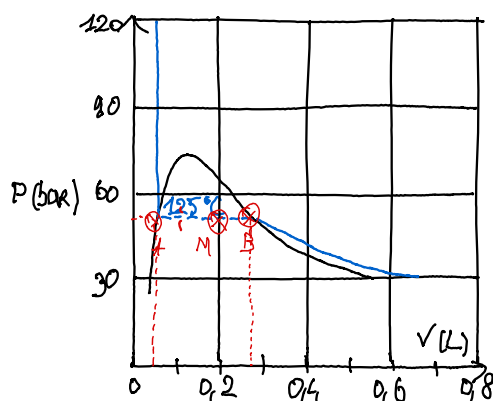
3) a -

Ici, on est dans l'état gazeux car $T_A < T_{\text{critique}}$, soit

$$x_g = 0 \text{ et } x_\ell = 0.$$

b - Dans ce cas, $T_B > T_{\text{critique}}$: x_g et x_ℓ ne sont pas définis : on est dans l'état du fluide supercritique.

c -



On est dans la zone diphasée. D'après le théorème des moments,

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{V_m - V_{m,\ell}}{V_{m,g} - V_{m,\ell}}$$

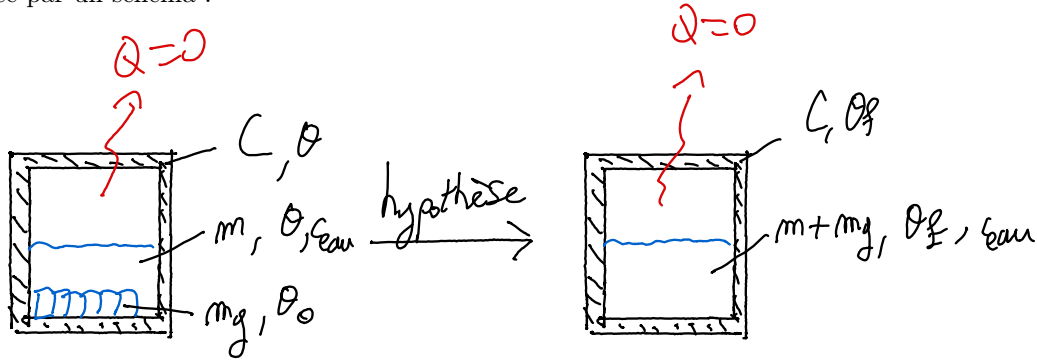
$$\text{avec } \begin{cases} V_g = 0,28 \text{ L} \\ V_\ell = 0,05 \text{ L} \\ V = 0,2 \text{ L} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{x_g = 0,65} \quad \text{et} \quad \underline{x_\ell = 0,35}$$

4) Pour lire le volume (molaire) de la vapeur saturante à 40 bars, on se reporte sur la courbe de rosée, et on lit $V_m \approx 0,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II Calorimétries

1) On commence par un schéma :



Hypothèse : on suppose que toute la glace a fondu. Dans ce cas, comme la transformation est isobare et que le calorimètre est calorifugé, on a

$$\Delta H_{\text{tot}} = Q = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{glace}}$$

Or,

$$\Delta H_{\text{calo}} = C(T_f - T)$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m c_{\text{eau}}(T_f - T)$$

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) + m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow (C + m c_{\text{eau}} + m_g c_{\text{eau}})T_f = (C + m c_{\text{eau}})T + m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) - m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

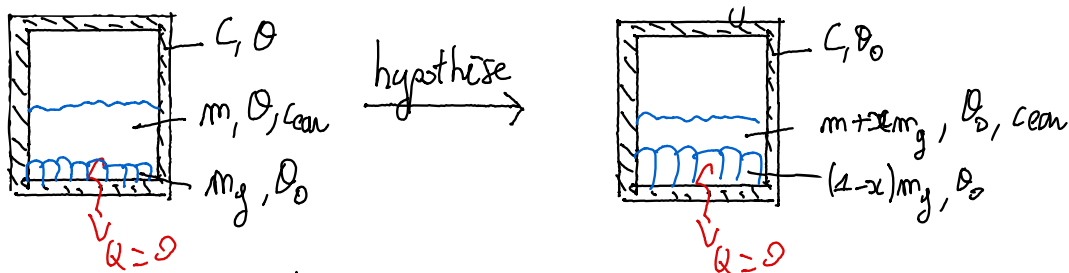
$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(C + m c_{\text{eau}})T + m_g c_{\text{eau}}(T_f - T_0) - m_g \Delta h_{\text{fus}}}{C + m c_{\text{eau}} + m_g c_{\text{eau}}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \theta = 18^\circ\text{C} \\ \theta_0 = 0^\circ\text{C} \\ C = 150 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ m = 100 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ m_g = 25 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ c_{\text{eau}} = 4,185 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1} \\ \Delta h_{\text{fus}} = 335 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{\theta_f = 2,76^\circ\text{C}}$$

Ce qui est cohérent avec l'hypothèse.

2) Même expérience mais C et m_g changent. En appliquant la même formule, on obtient $\theta_f = -5,5^\circ\text{C}$! C'est incohérent avec l'hypothèse. On la reformule, en supposant un **équilibre diphasé glace/eau**. La température doit alors être $T_f = T_0$. On appelle x la fraction d'eau qui a gelé. Nouveau schéma :



Dans ce cas, l'eau et le calorimètre refroidissent jusqu'à 0°C , et une fraction x de la glace fond. Ainsi,

$$\Delta H_{\text{calo}} = C(T_f - T)$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m c_{\text{eau}}(T_0 - T)$$

$$\Delta H_{\text{glace}} = x m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

Avec $\Delta H_{\text{tot}} = 0$,

$$0 = (C + m c_{\text{eau}})(T_0 - T) + x m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{(C + m c_{\text{eau}})(T - T_0)}{m_g \Delta h_{\text{fus}}}$$

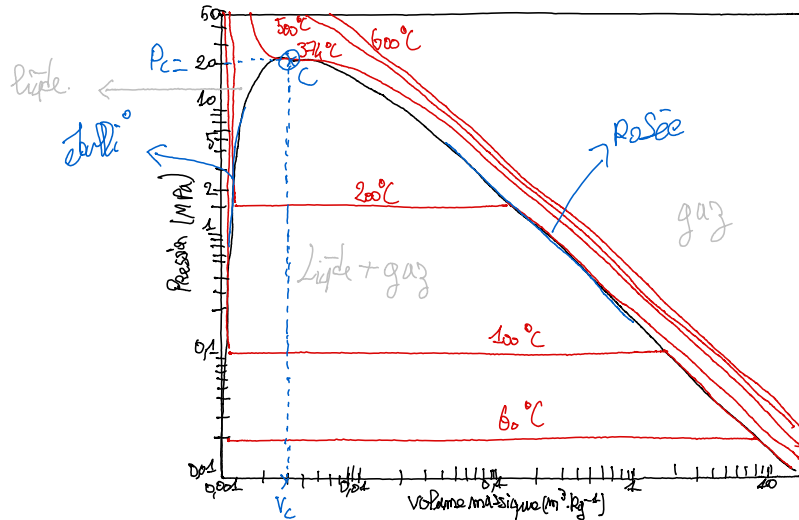
$$\text{avec } \begin{cases} C = 245 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ m_g = 50 \times 10^{-3} \text{ kg} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{x = 0,71}$$

Autrement dit, **71% de la glace a fondu**.

III Stockage d'eau chaude

1)

2) Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m} \\
 \Leftrightarrow v &= \frac{m_g v_g}{m} + \frac{m_\ell v_\ell}{m} & \left. \begin{aligned} v &= V/m \Leftrightarrow V = mv \\ x_g &= m_g/m \\ x_g &= 1 - x_\ell \end{aligned} \right\} \\
 \Leftrightarrow v &= x_g v_g + x_\ell v_\ell \\
 \Leftrightarrow v &= (1 - x_\ell) v_g + x_\ell v_\ell \\
 \Leftrightarrow x_\ell &= \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}
 \end{aligned}$$

3)

On a $v_0 = \frac{V_0}{m}$, avec $V_0 = 200 \text{ L}$ et $m = 100 \text{ kg}$, soit

$$v_0 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

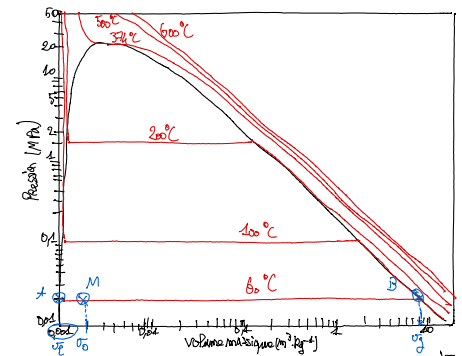
On est à $T = 60^\circ \text{C}$, soit avec le graphique un **mélange liquide-gaz**.

Le théorème des moments donne alors

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v_0 - v_\ell}{v_g - v_\ell} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v_\ell = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ v_0 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ v_g = 8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } x_g = 1,25 \times 10^{-4}$$

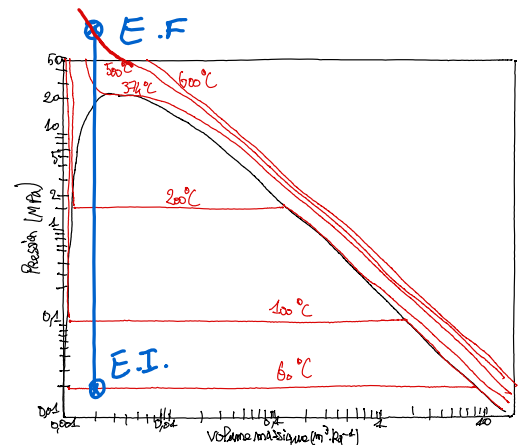
$$\text{D'où} \quad \begin{cases} m_g = m x_g = 13 \text{ g} \\ m_\ell = m(1 - x_g) \approx 100 \text{ kg} \end{cases}$$



4)

Volume V fixé et masse m fixée, donc v fixé : on se déplace verticalement depuis v_0 pour atteindre l'isotherme 500°C . On est alors dans l'**état supercritique**. Avec $V = V_0$,

$$\begin{aligned}
 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) &= \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \\
 \underbrace{\ln \left(\frac{V}{V_0} \right)}_{=0} &= \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \\
 \Leftrightarrow P &= P_0 + \frac{\alpha(T - T_0)}{\chi_T} \\
 \Rightarrow P &= 2,1 \times 10^3 \text{ bar}
 \end{aligned}$$

Il a donc **risque d'explosion** !

5)

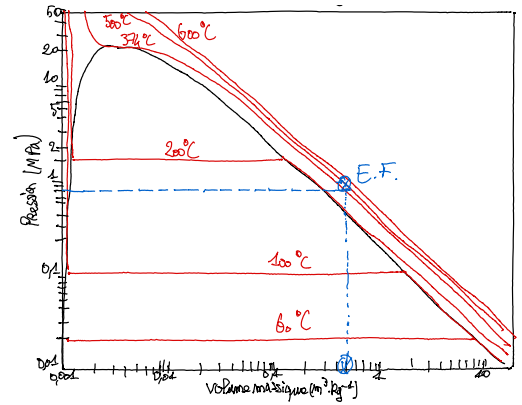
Toujours à V_0 , mais $m_0 = 400$ g donc

$$v_0 = 0,500 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On est donc sur l'isotherme à 500°C pour l'abscisse v_0 ; on lit

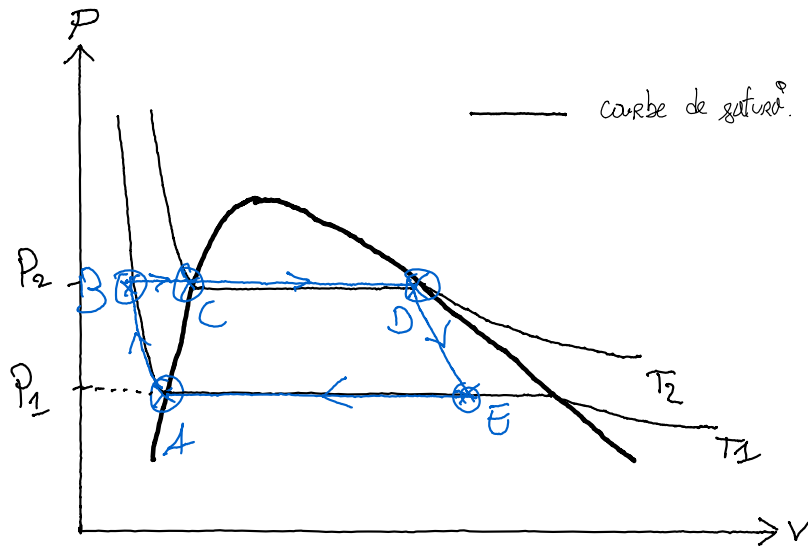
$$P = 0,7 \text{ MPa} = 7 \text{ bar}$$

et le système est totalement gazeux. **Il n'y a plus de risque d'explosion.**



IV Cycle de RANKINE

1)



2) a – Pour un liquide,

$$\Delta s_{AB} = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{AB isoT} \\ \Rightarrow T_B = T_A \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta s_{AB} = 0$$

b –

$$\Delta s_{BC} = s_C - s_B = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) \Leftrightarrow s_C - s_B = c_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

c – CD est une vaporisation totale, il y a donc transition de phase :

$$\Delta s_{CD} = s_D - s_C = \frac{\Delta h_{CD}}{T_2}$$

$$\Leftrightarrow s_D - s_C = \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2}$$

d – DE est adiabatique, soit $Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech,DE}} = 0$ et réversible, soit $S_{\text{cr,DE}} = 0$: elle est donc **isentropique**, c'est-à-dire

$$\Delta s_{DE} \quad s_E - s_D = 0$$

3) Sur un diagramme (P, v) de transition de phase liquide-vapeur, les titres massiques x_g et x_ℓ en gaz et liquide d'un équilibre diphasé se calculent par

$$x_g = \frac{MG}{LG} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{LM}{LG}$$

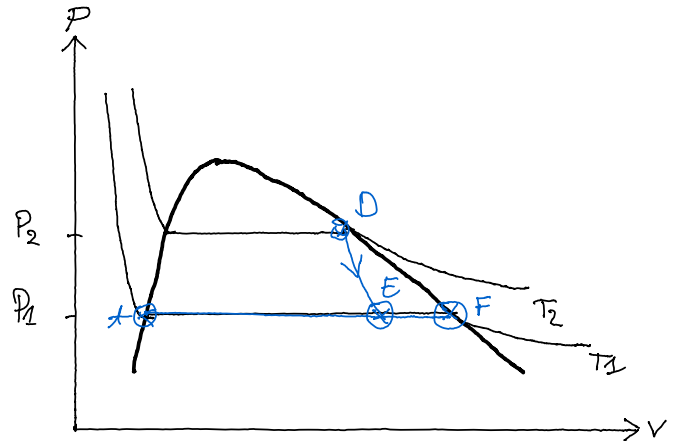
avec M le point étudié de l'équilibre, L le liquide saturant correspondant et B la vapeur saturante correspondante.

- 4) Pour appliquer le théorème des moments, on prend E le point équivalent à M, A est équivalent à L et F le point équivalent à G. On a donc $x = \frac{AE}{AF}$.

Ainsi, $x = \frac{s_E - s_A}{s_F - s_A}$. Or, on sait d'après ?? que $s_E = s_D$, donc on peut réécrire

$$s_E - s_A = s_D - s_A = \frac{s_D - s_C}{\frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2}} + \frac{s_C - s_B}{c_{liq} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} + \frac{s_B - s_A}{0}$$

$$\Leftrightarrow \Delta s_{AE} = \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{T_2} + c_{liq} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + 0$$



On ne connaît pas *a priori* $s_F - s_A$. Cependant, cette transformation correspondrait à une transition de phase complète de vapeur saturante à (T_1, P_1) en liquide saturant à (T_1, P_1) , dont on connaît la variation d'enthalpie : $\Delta h_{AF} = h_g(T_1) - h_\ell(T_1)$. On connaît donc la variation d'entropie :

$$\Delta s_{AF} = s_F - s_A = \frac{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)}{T_1}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{\frac{T_1}{T_2} \frac{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)} + T_1 \frac{c_{liq} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{h_g(T_1) - h_\ell(T_1)}}{1}$$

avec $\begin{cases} T_1 = 338,15 \text{ K} & ; h_g(T_1) = 2,6184 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} & ; h_\ell(T_1) = 272,02 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \\ T_2 = 378,15 \text{ K} & ; h_g(T_2) = 2,6834 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} & ; h_\ell(T_2) = 4,4017 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \end{cases}$

A.N. : $x = 0,922$

Il y a donc 92,2% de vapeur. On remonte ainsi à v_E par le théorème des moments :

$$x = \frac{v_E - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

$$\Leftrightarrow v_E = v_\ell + x(v_g - v_\ell)$$

A.N. : $v_E = 5,72 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

- 5) Entre B et C, la transformation est isobare donc

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{BC} = m c_{liq} (T_2 - T_1) \quad (\div m)$$

$$\Leftrightarrow q_{BC} = c_{liq} (T_2 - T_1)$$

Entre C et D, on a aussi une transformation isobare, donc

$$\Delta h_{CD} = q_{CD}$$

$$\Leftrightarrow h_g(T_2) - h_\ell(T_2) = q_{CD}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{q_{BCD} - c_{liq}(T_2 - T_1) + \underbrace{h_g(T_2) - h_\ell(T_2)}_{\Delta h_{vap}(T_2)}} \quad \left. \vphantom{\Delta h_{vap}(T_2)} \right\} \text{On somme}$$

A.N. : $q_{BCD} = 2,41 \text{ MJ}$

Entre E et A,

$$\Delta h_{EA} = q_{EA} = h_A - h_E$$

$$\Leftrightarrow \boxed{q_{EA} = x(h_\ell(T_1) - h_g(T_1))} \quad \left. \vphantom{q_{EA}} \right\} \begin{array}{l} h_A = h_\ell(T_1) \\ h_E = x h_g(T_1) + (1-x) h_\ell(T_2) \end{array}$$

A.N. : $q_{EA} = -2,16 \text{ MJ}$



Remarque

On **reçoit** bien de la chaleur lors de la vaporisation, on en **cède** lors de la liquéfaction.

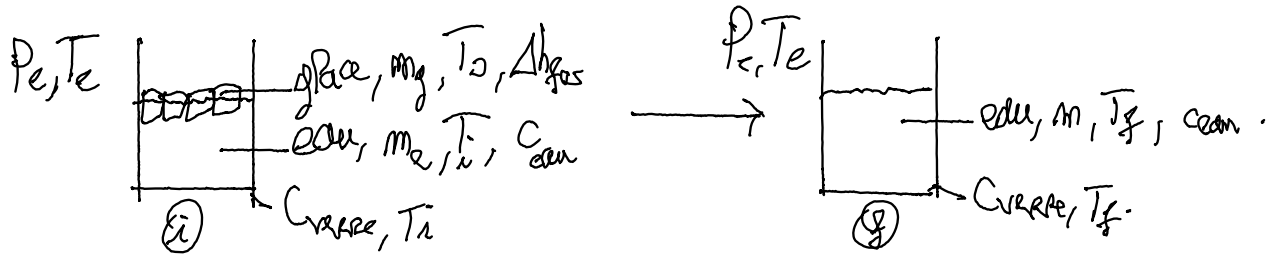
6) Cycle dans le sens horaire donc **moteur** :

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{W}{Q_C} \\ \Leftrightarrow \eta &= \frac{q_C + q_F}{q_C} \\ \Leftrightarrow \eta &= 1 + \frac{q_{EA}}{q_{BCD}} \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} w &= \frac{W}{m} = -\frac{Q_C + Q_F}{m} \\ q_C &= q_{BCD} = \frac{Q_C}{m} \\ q_F &= q_{EA} = \frac{Q_F}{m} \end{aligned} \right\}$$

A.N. : $\eta = 0,102 \approx 10\%$

V Résolution de problème : coca-cola

1) On pose le système : transformation isobare donc $\Delta H = Q$, et transformation monotherme. Schéma :



On suppose que le coca est assimilable à de l'eau, de capacité $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le système est initialement à l'équilibre, avec une masse de coca $m_e \approx 250 \text{ g}$ (verre de 300 mL pas rempli à ras bord).

On suppose que le verre a une capacité thermique non nulle, $C_{\text{verre}} \approx 300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (plus qu'un calorimètre).

On ajoute une masse m_g de glaçons à T_0 . Pour connaître leur nombre, il faut estimer la masse d'un glaçon, sachant que leur densité est $d_{\text{glace}} = 0,9$. En supposant un glaçon cubique de 2 cm de côté, on obtient $m_{\text{1 glaçon}} \approx 7 \text{ g}$.

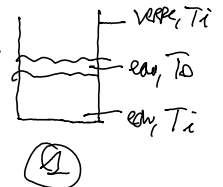
On prend $\theta_i = 30^\circ \text{C}$.

Reste la plus grosse hypothèse : adiabatique ou pas?! On commence par supposer que oui, soit $Q = 0$. C'est donc un exercice de calorimétrie classique.

On suppose un état intermédiaire fictif (possible car H est une fonction d'état, donc on peut ajouter et soustraire des transformations) E1 où la glace a fondu (à 0°C), et l'eau est à $T_i = 303 \text{ K}$. Sur cette transformation,

$$\Delta H_{\text{eau}, i \rightarrow 1} = 0 = \Delta H_{\text{verre}, i \rightarrow 1}$$

$$\Delta H_{\text{glace}, i \rightarrow 1} = m_g \Delta h_{\text{fus}}$$



Vient ensuite l'autre transformation de $1 \rightarrow f$, où le verre et l'eau refroidissent, et la glace maintenant fondue réchauffe :

$$\Delta H_{\text{eau}, 1 \rightarrow f} = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_{\text{verre}, 1 \rightarrow f} = C_{\text{verre}} (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_{\text{glace}, 1 \rightarrow f} = m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_0)$$

Ensuite,

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{i \rightarrow 1} + \Delta H_{1 \rightarrow f} = Q = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = m_g \Delta h_{\text{fus}} + (T_f - T_i)(m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}) + (T_f - T_0)(m_g c_{\text{eau}})$$

$$\Leftrightarrow m_g (\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}} (T_f - T_0)) = (T_i - T_f)(m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}})$$

$$\Leftrightarrow N \cdot m_{\text{1 glaçon}} = (T_i - T_f) \frac{m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}}{\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}} (T_f - T_0)}$$

$$\Leftrightarrow N = \frac{(T_i - T_f)}{m_{\text{1 glaçon}}} \frac{m_e c_{\text{eau}} + C_{\text{verre}}}{\Delta h_{\text{fus}} + c_{\text{eau}} (T_f - T_0)}$$

A.N. : $N = 13,7$

Donc il faudrait un minimum de 14 glaçons! Si on souhaite une température finale de 8°C , on passe à 12 glaçons, ce qui reste beaucoup.

Si $Q \neq 0$, alors il faut considérer les pertes thermiques par la surface du verre et par la surface en contact avec l'air :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_v = g_v S_{\text{verre}}(T(t) - T_e) & \text{avec } S_{\text{verre}} = 2\pi r.h \\ \mathcal{P}_{\text{air}} = g_{\text{air}} S_{\text{air}}(T(t) - T_e) & \text{avec } S_{\text{air}} = \pi r^2 \end{cases}$$

et résoudre une équation différentielle...