

TD de Thermodynamique II
Série n° 4

Exercice 1 :

Un cylindre muni d'un piston susceptible de se déplacer sans frottement contient une mole de vapeur d'eau à l'état surchauffée. Les parois du cylindre sont conductrices d'énergie chaleur et sont placées dans un bain thermostaté dont on peut régler la température. La vapeur d'eau pourra être assimilée à un gaz parfait jusqu'à l'état de saturation.

1) La température étant maintenue constante à $T_0 = 300 \text{ K}$, on comprime la vapeur de manière réversible et isotherme du volume $V_0 = 3 \text{ m}^3$ au volume $V_1 = 0,63 \text{ m}^3$. La vapeur se trouve alors partiellement liquéfiée et la pression est $P_1 = 1300 \text{ Pa}$.

- ✓ a- Calculer le volume V'' où apparaît la première gouttelette de liquide.
- ✓ b- Déterminer l'énergie travail mise en jeu lors de la compression de la vapeur
- ✓ c- Le volume massique de l'eau liquide est $v = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, calculer en mole, la quantité de vapeur d'eau dans l'état P_1, V_1 .

2) Le volume étant fixé à V_1 , on élève la température de T_0 à T . La chaleur latente de vaporisation de l'eau est supposée fonction linéaire de la température : $\ell = aT + b$ ($a = -48,66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $b = 56587 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

a- En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant celui de la vapeur, montrer que la pression de vapeur saturante est liée à la température par la relation : $\ln P_s = A - B/T + C \cdot \ln T$.

b- Trouver une relation donnant la température T_2 à laquelle la phase liquide disparaît (on calculera une valeur approchée de T_2 en posant $T_2 = T_0 + \delta T$ et en considérant $\delta T \ll T_0$).

Exercice 2 : Remplissage de bouteilles de gaz :

Un réservoir métallique indéformable de volume $V_0 = 20 \text{ l}$ contient une masse $m_0 = 12 \text{ kg}$ de Fréon 12 (CF_2Cl_2) à la température $T_0 = 10^\circ \text{C}$.

1) Déterminer l'état thermodynamique (P_0, v_0, T_0, h_0) du Fréon 12 en ce point M_0 .



Comme indiqué sur la figure, le réservoir R sert pour remplir, une par une, en vapeur de Fréon 12 saturée, des bouteilles de même volume V_0 et contenant initialement du Fréon 12 à la température T_0 et sous une pression $P_b = 1 \text{ bar}$ chacune. Ces remplissages se font à la même température T_0 pour une ouverture du robinet r jusqu'à équilibre de pression.

2) Déterminer l'état thermodynamique (P_1, v_1, h_1) du fluide dans le réservoir après le remplissage d'une bouteille. Calculer la masse de Fréon 12 restant dans R.

3) Calculer le nombre maximum n de bouteilles à remplir en vapeur de Fréon 12 saturée.

4) Déterminer l'état thermodynamique (P_2, v_2, h_2) du fluide dans le réservoir R après le remplissage des N bouteilles. Calculer la masse de Fréon 12 restant dans le réservoir.

5) Le réservoir R est ensuite mis en communication, encore une fois, avec une autre bouteille identique aux précédentes, déterminer l'état thermodynamique (P_3, v_3) du fluide dans le réservoir R.

6) Déterminer qualitativement, sur le diagramme Pv , la position des points M_0, M_1, M_2 et M_3 représentatifs des états du fluide.

La vapeur de Fréon 12 peut être assimilée à un gaz parfait.

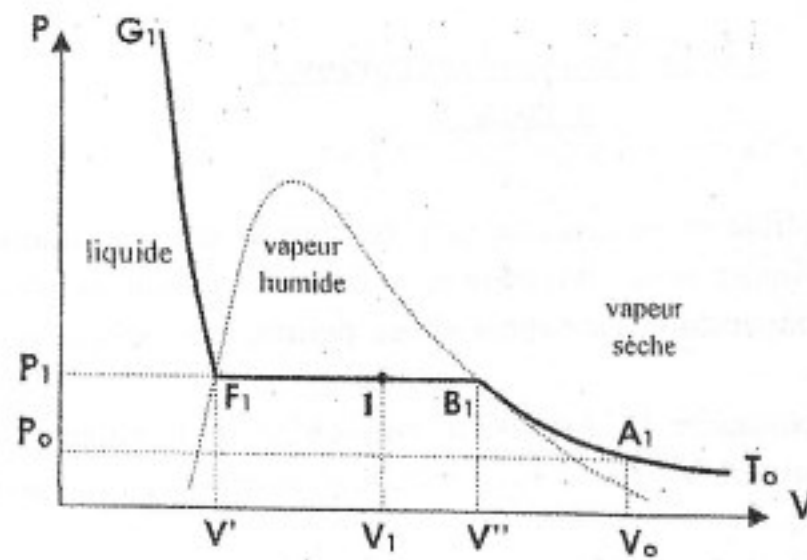
On donne : masse molaire du Fréon 12 : $M = 121 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
constante molaire universelle des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Etat de saturation du Fréon 12 à $T = 10^\circ \text{C}$:

$T (^\circ \text{C})$	$P (\text{bar})$	$v' (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$v'' (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$h' (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h'' (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
10	4,23	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	428	578

Corrigé Exercice 1 :

1.a. La première goutte de liquide apparaît en B_1 à l'état de vapeur saturée.



$$\text{Soit : } P_1 V'' = P_0 V_0 = n R T_0 \rightarrow V'' = \frac{n R T_0}{P_1} = \frac{1.8,314.30}{1300} = 1,92 \text{ m}^3.$$

$$1.b. \quad W_{ol} = - \int_{V_0}^{V_1} P dV = - \int_{V_0}^{V''} P dV - \int_{V''}^{V_1} P dV = - n R T_0 \ln \left(\frac{V''}{V_0} \right) - P_1 (V_1 - V'') = 2790 \text{ J}.$$

1.c. Quantité de vapeur à l'état (P_1, V_1)

$$\text{En 1, le titre du mélange en vapeur est : } x = \frac{m''}{m} = \frac{V_1 - V'}{V'' - V'} = \frac{V_1 - M v'}{V'' - M v'}$$

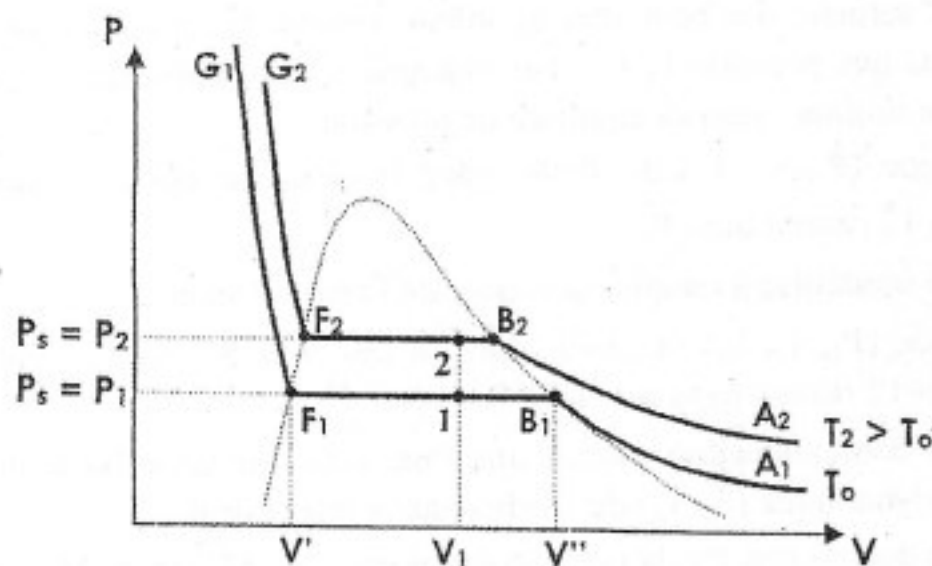
Puisqu'en général, le volume de l'eau liquide V' est faible devant le volume de la vapeur comprimée V_1 , et devant le volume de la vapeur d'eau V'' :

$$\rightarrow x = \frac{m''}{m} \approx \frac{V_1}{V''} = \frac{0,63}{1,92} = 0,328.$$

2.a. A la température T , la chaleur latente de vaporisation est donnée par :

$$L_{\text{vap}} = m \cdot \ell_{\text{vap}} = T \cdot \Delta S = T \cdot (S_B - S_F) \quad (J)$$

S_F et S_B sont les entropies (J/K) respectivement du liquide saturé et de la vapeur saturée.



Le long de la courbe de saturation $A_1 B_1 F_1 G_1$, la température $T_0 = \text{cte}$.

Le long du palier $B_1 - F_1$: la pression de saturation $P_s = P_1 = \text{cte}$, l'énergie libre de Gibbs : $G_1 = G_{B1} = G_{F1} = \text{cte}$, et sa différentielle $dG_1 = V dP_s - S dT = 0$.

De même, long de la courbe de saturation $A_2 B_2 F_2 G_2$, la température $T_2 = \text{cte}$.

Le long du palier B₂-F₂ : la pression de saturation $P_2 = P_1 + dP_s = \text{cte}$, l'énergie libre de Gibbs :
 $G_2 = G_1 + dG_1 = \text{cte}$;

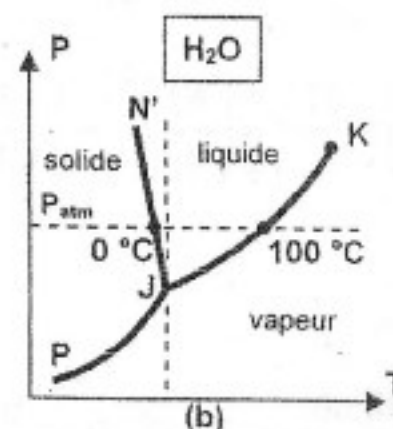
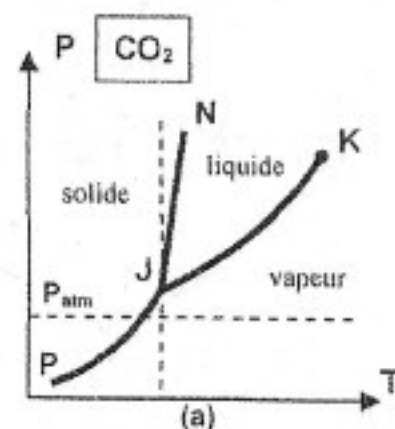
$$\begin{aligned} \Rightarrow G_{B1} + dG_{B1} &= G_{F1} + dG_{F1} = \text{cte} \\ \Rightarrow dG_{B1} &= dG_{F1} \\ \Rightarrow V_{B1} dP_s - S_{B1} dT &= V_{F1} dP_s - S_{F1} dT \\ \Rightarrow \frac{dP_s}{dT} &= \frac{S_{B1} - S_{F1}}{V_{B1} - V_{F1}} \end{aligned}$$

A la température T, la chaleur latente de vaporisation est donnée par :

$$L_{\text{vap}} = m \cdot \ell_{\text{vap}} = T \cdot \Delta S_1 = T \cdot (S_{B1} - S_{F1}) \quad (J)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{dP_s}{dT} &= \frac{S_{B1} - S_{F1}}{V_{B1} - V_{F1}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T(V_{B1} - V_{F1})} \\ \Rightarrow L_{\text{vap}} &\approx T(V_{B1} - V_{F1}) \frac{dP_s}{dT} \quad \text{Formule de Clausius Clapeyron} \end{aligned}$$

Le rapport $\frac{dP_s}{dT}$ représente le coefficient angulaire de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (branche JK sur le diagramme P-T).



Le volume du liquide $V_{F1} = V'$ est négligeable devant le volume de la vapeur $V_{B1} = V''$:

$$\Rightarrow L_{\text{vap}} \approx T(V_{B1}) \frac{dP_s}{dT}$$

Le fluide est assimilé à un gaz parfait : $\Rightarrow P_1 V_{B1} = nR T \Rightarrow V_{B1} = \frac{nR T}{P_1}$.

$$\Rightarrow L_{\text{vap}} = \frac{nR T^2}{P_s} \frac{dP_s}{dT} \Rightarrow \frac{dP_s}{P_s} = \frac{L_{\text{vap}}}{nR} \frac{dT}{T^2}$$

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est supposée fonction linéaire de la température :
 $L_{\text{vap}} = aT + b$.

$$\Rightarrow \frac{dP_s}{P_s} = \frac{L_{\text{vap}}}{nR} \frac{dT}{T^2} = \frac{aT + b}{nR} \frac{dT}{T^2} = \left(\frac{a}{nR T} + \frac{b}{nR T^2} \right) dT$$

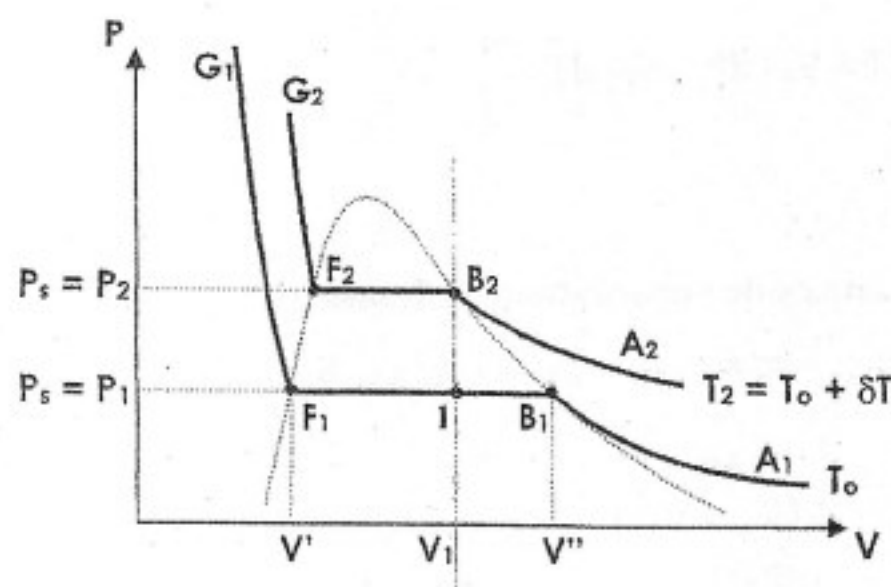
$$\Rightarrow \frac{dP_s}{P_s} = \left(\frac{a}{nR T} + \frac{b}{nR T^2} \right) dT$$

$$\Rightarrow \ln P_s = \frac{a}{nR} \ln T - \frac{b}{nR T} + \text{cte}$$

Soit : $\ln P_s = C \ln T - \frac{B}{T} + A$ avec : $C = \frac{a}{nR}$ et $B = \frac{b}{nR}$

2.b. Le long du palier B₁-F₁ : $P_s = P_1$ et $T = T_0 \Rightarrow \ln P_1 = C \ln T_0 - B/T_0 + A$
 Le long du palier B₂-F₂ : $P_s = P_2$ et $T = T_2 \Rightarrow \ln P_2 = C \ln T_2 - B/T_2 + A$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = C \ln \frac{T_2}{T_0} - B \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right)$$



D'autre part : $P_2 V_1 = nRT_2$ et $P_1 V'' = nRT_0$

Soit : $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V'' T_2}{V_1 T_0} \approx \frac{T_2}{x \cdot T_0} \Rightarrow (1-C) \ln \frac{T_2}{T_0} = \ln x - B \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right)$

$T_2 = T_0 + \delta T$ et $\delta T \ll T_0 \Rightarrow$

$$\ln \frac{T_2}{T_0} = \ln \left(1 + \frac{\delta T}{T_0} \right) = \frac{\delta T}{T_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta T}{T_0} \right)^3 + \dots \approx \frac{\delta T}{T_0} \quad \text{et} \quad \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right) \approx \frac{-\delta T}{T_0^2}$$

$$\Rightarrow \delta T = \frac{T_0 \cdot \ln x}{1 - C - \frac{B}{T_0}}$$

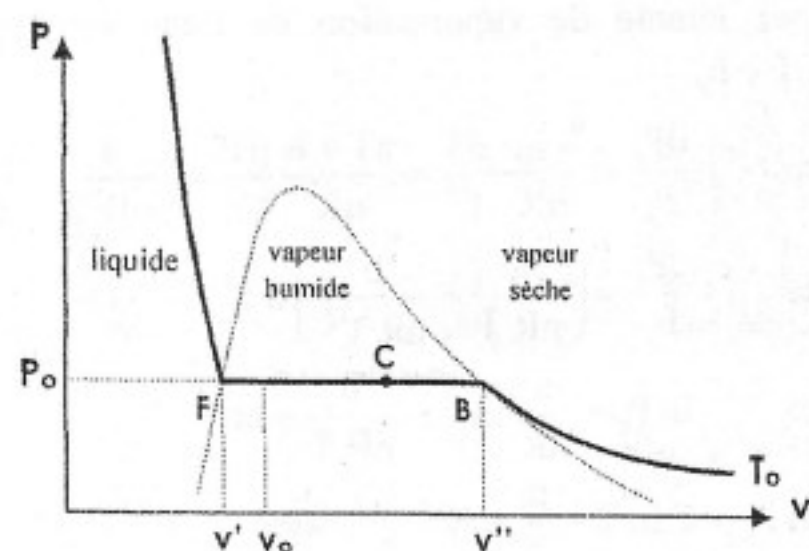
A.N. : $C = \frac{a}{nR} = -\frac{48,66}{1,8,314} = -5,853$ $B = \frac{b}{nR} = \frac{56587}{1,8,314} = 6806,2 \text{ K}$

$$\Rightarrow \delta T = \frac{300 \cdot \ln 0,328}{1 + 5,853 - \frac{6806,2}{300}} = 21,12 \text{ K}$$

Soit : $\frac{\delta T}{T_0} = \frac{21,12}{300} \approx 0,07 \ll 1 \Rightarrow$ ce qui justifie l'hypothèse faite pour linéariser la résolution à savoir : $\delta T \ll T_0$.

Corrigé Exercice 2 :

1°) Etat thermodynamique (P_0, v_0, T_0, h_0) :



$$V_o = m_o v_o \Rightarrow v_o = \frac{V_o}{m_o} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{12} = 1,667 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}.$$

D'après le tableau, à la température $T_o = 10^\circ\text{C} = 283,15 \text{ K}$:

- le volume massique de la phase liquide est : $v' = 7,34 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$,
- le volume massique de la phase vapeur est : $v'' = 0,042 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Le volume massique v_o est donc compris entre v' et v'' , le système se présente donc sous forme de vapeur humide, et $P_o = P_s(T_o) = 4,23 \text{ bar}$.

En désignant par $x = \frac{m''}{m} = \frac{\overline{CF}}{\overline{BF}} = \frac{v_o - v'}{v'' - v'}$ le titre du mélange en vapeur,

- le volume massique moyen v_o s'écrit : $v_o = v' + (v'' - v') \cdot x$;

Et par similitude :

- l'enthalpie massique moyenne h_o s'écrit : $h_o = h' + (h'' - h') \cdot x$;
- l'énergie interne massique moyenne u_o s'écrit : $u_o = u' + (u'' - u') \cdot x$;
- l'entropie massique moyenne s_o s'écrit : $s_o = s' + (s'' - s') \cdot x$;

$$\text{avec } x = \frac{v_o - v'}{v'' - v'} = \frac{1,667 \cdot 10^{-3} - 7,34 \cdot 10^{-4}}{4,2 \cdot 10^{-2} - 7,34 \cdot 10^{-4}} = 0,02254 \Rightarrow h_o = 428 + (578 - 428) \cdot 0,02254 = 431,381 \text{ J/g}$$

2°) Etat du système après remplissage d'une bouteille :

Le volume d'une bouteille est $V_b = 20 \text{ l}$. Le fréon vapeur est assimilé à un gaz parfait.

La pression du gaz contenu initialement dans la bouteille est : $P_b = 1 \text{ bar}$.

La constante massique du gaz parfait est : $r = \frac{R}{M} = 0,0687 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La masse de Fréon contenu initialement dans la bouteille est : $m_b = \frac{P_b V_b}{r \cdot T_o} = 102,8 \text{ g}$.

Le remplissage se fait à la température constante T_o jusqu'à équilibre de pression

$$\Rightarrow P_1 = P_s(T_o) = 4,23 \text{ bar}.$$

Après remplissage, la masse de vapeur saturée contenue dans la bouteille est :

$$m'_b = \frac{P_1 V_b}{r \cdot T_o} = 434,84 \text{ g},$$

la masse de Fréon (vapeur) qui est passée dans la bouteille est : $m' = m'_b - m_b = 332,04 \text{ g}$,

et la masse de Fréon 12 restant dans le réservoir est donc $m_1 = m_o - m' = 11,668 \text{ kg}$.

Le nouveau volume massique est donc : $v_1 = \frac{V_o}{m_1} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{11,668} = 1,714 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Le nouveau titre du mélange en vapeur est : $x_1 = \frac{v_1 - v'}{v'' - v'} = 0,02375$.

L'enthalpie massique moyenne est : $h_1 = h' + (h'' - h') \cdot x_1 = 431,563 \text{ J/g}$.

3°) Le nombre maximum de bouteilles à remplir :

Soit N le nombre maximum de bouteilles à remplir avec de la vapeur saturée.

La masse totale de Fréon 12 contenue dans le réservoir + les N bouteilles à remplir est :

$$m_t = m_o + N \cdot m_b$$

Et le volume total sera : $V_t = V_b + n \cdot V_b = (N + 1) \cdot V_b$.

La vapeur étant assimilée à un gaz parfait :

$$\Rightarrow P_s \cdot V_t = (N + 1) \cdot P_s \cdot V_b = (m_o + N \cdot m_b) \cdot r \cdot T_o$$

$$\text{Soit : } N = \frac{m_o \cdot r \cdot T_o - P_s \cdot V_b}{P_s \cdot V_b - m_b \cdot r \cdot T_o} = 34,83$$

$$\Rightarrow \text{le nombre maximum de bouteilles à remplir est } N = 34.$$

4°) Etat du système en 2 :

Les 34 bouteilles contenaient initialement une masse de $m_{34b} = 34 \times 102,8 = 3,4952 \text{ kg}$.

Après remplissage, les 34 bouteilles contiennent une masse : $m'_{34b} = 34 \times 434,84 = 14,785 \text{ kg}$. La masse de gaz ayant servi pour le remplissage est : $m'_2 = m'_{34b} - m_{34b} = 11,29 \text{ kg}$.

La masse de Fréon 12 restant dans le réservoir est donc : $m_2 = m_0 - m'_2 = 0,71 \text{ kg} = 710 \text{ g}$.

Le nouveau volume massique est donc : $v_2 = \frac{V_0}{m_2} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{0,710} = 28,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Le nouveau titre du mélange en vapeur est : $x_2 = \frac{v_2 - v'}{v'' - v'} = 0,665$.

\Rightarrow le mélange contient 66,5 % de vapeur, contre 33,5 % de liquide.

L'état du système en 2 est donc :

$$P_2 = P_s = 4,23 \text{ bar}$$

$$T_2 = T_0 = 283,15 \text{ K}$$

$$v_2 = 0,0282 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_2 = h' + (h'' - h') \cdot x_2 = 527,75 \text{ J/g}$$

5°) Remplissage d'une bouteille supplémentaire :

Volume totale = volume du réservoir + volume de la bouteille supplémentaire $\Rightarrow V_3 = 2 \cdot V_b$.

Masse totale : $m_3 = m_2 + m_b = 102,8 + 710 = 812,8 \text{ g}$

$$\Rightarrow v_3 = \frac{V_3}{m_3} = \frac{2 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{0,8128} = 49,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

Le volume massique v_3 est supérieur au volume massique de la vapeur saturée v'' , le point 3 représentatif du système se trouve donc dans le domaine de la vapeur sèche, et :

$$P_3 = \frac{m_3 \cdot R \cdot T_0}{V_3} = 3,95 \text{ bar}$$

6°) Représentation graphique :

