

# Correction – TD – Corps pur sous plusieurs phases

## I Stockage des fluides \_\_\_\_\_ [● ○ ○]

### 1 - Sous forme gaz.

- a** - On place le point  $E$  sur le diagramme ci-dessous, sur l'isotherme à  $T = 17^\circ\text{C}$  et à  $p = 30$  bar.  
On lit en abscisse le volume massique :  $v \simeq 0,016 \text{ m}^3/\text{kg}$ .  
On a donc la masse volumique  $\rho = 1/v = 63 \text{ kg/m}^3$ .
- b** - La bouteille contenant le fluide étant indéformable, le volume total ne change pas. La masse totale non plus (pas de perte de matière). Donc  $v = V/m$  ne change pas.  
Augmentation de température de  $20^\circ\text{C}$  : dans le diagramme, le système passe sur l'isotherme à  $T = 37^\circ\text{C}$ . À  $v$  constant, donc selon une verticale. Cela donne le point  $E'$ .  
On lit la pression en  $E'$  :  $p \simeq 32$  bar.

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 - Sous forme liquide et vapeur à la fois.

- a** - Même principe que ci-dessus :  $v$  ne change pas, donc l'évolution dans le diagramme est selon une verticale, jusqu'à rejoindre l'isotherme à  $T = 37^\circ\text{C}$ .  
Ceci donne le point  $F'$ , et on lit une pression  $p \simeq 77$  bar.
- b** - Si on part du point  $G$ , on arrive au point  $G'$  où  $p = 100$  bar. La bouteille explose.  
Il faut donc éviter d'être trop à gauche dans la zone liquide-vapeur (pas trop de liquide initialement).

### 3 - Sous forme entièrement liquide.

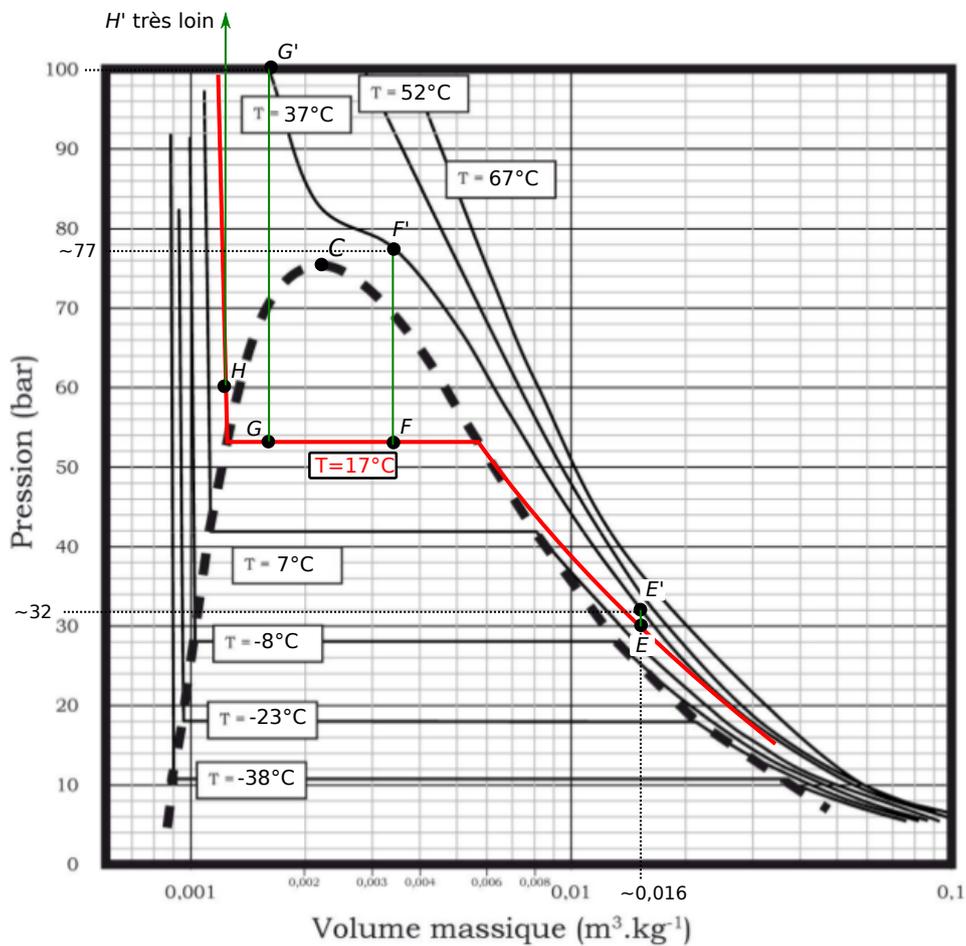
- a** - Point H sur l'isotherme  $T = 17^\circ\text{C}$  et à  $p = 60$  bar.
- b** - Même principe :  $v$  ne change pas, donc l'évolution dans le diagramme est selon une verticale, jusqu'à rejoindre l'isotherme à  $T = 37^\circ\text{C}$ . On voit qu'on aboutit à une pression énorme, loin en dehors du graphique. L'explosion est violente.

- 4** - En conclusion, il faut éviter de stocker un tel fluide sous forme entièrement liquide (explosion), ainsi que sous forme liquide-vapeur avec une proportion de liquide trop importante (il faut être à droite du point  $C$  pour avoir des augmentations de pression raisonnables).

Un stockage sous forme gaz est sécurisé, mais très couteux en terme de volume.

On privilégie donc une forme liquide-vapeur pour le stockage des gaz liquéfiés, à droite du point  $C$  sous la cloche (donc avec un volume suffisant de gaz au-dessus du liquide).

- 5** - Si  $T_{\text{ambiante}} > T_C$ , alors nous sommes dans la zone fluide supercritique du diagramme. Les isothermes y sont assez peu pentues, et il n'y a pas de problème de surpression en cas d'augmentation de  $T$ .



## II Boisson rafraîchissante



On suppose que les glaçons sortants du congélateur sont à  $-15^\circ\text{C}$ .

On note  $m_g$  la masse de glaçons, qu'on ne connaît pas.

On note  $m_l$  la masse de jus d'orange, que l'on assimile à de l'eau. On prend  $m_l = 200\text{ g}$  (pour 20 cl de jus d'orange, soit un verre standard).

On considère le système {jus d'orange + glaçons}.

★ On effectue un bilan d'enthalpie.

La transformation est monobare avec  $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ , on peut donc appliquer le premier principe au système sous la forme  $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$ .

On va supposer que  $Q_{\text{reçu}} = 0$ , ce qui revient à dire que l'on néglige les pertes thermiques vers l'extérieur. On est obligé car on n'a aucune informations sur ces dernières.

On a donc  $\Delta H = 0$  entre l'état initial et l'état final.

★ Il faut maintenant exprimer  $\Delta H$ . On décompose en étapes (fictives) :

$$a \begin{cases} m_g \text{ solide à } T_1 = -15^\circ\text{C} \\ m_l \text{ liquide à } T_2 = 30^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow b \begin{cases} m_g \text{ solide à } T_0 = 0^\circ\text{C} \\ m_l \text{ liquide à } T_0 = 0^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow c \begin{cases} m_g \text{ liquide à } T_0 = 0^\circ\text{C} \\ m_l \text{ liquide à } T_0 = 0^\circ\text{C} \end{cases}$$

Le dernier état est choisi ainsi car c'est ce que l'on cherche à obtenir. La seule inconnue est donc la masse de glace  $m_g$ .

Donc on a, avec la décomposition en étapes :

$$\Delta H = \Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} = m_g c_g (T_0 - T_1) + m_l c_l (T_0 - T_2) + m_g l_{\text{fus}}.$$

Ceci étant égal à zéro, on isole  $m_g = \frac{m_l c_l (T_2 - T_0)}{c_g (T_0 - T_1) + l_{\text{fus}}} = 69 \text{ g.}$

### III Vaporisation de l'eau réversible ou irréversible [●●○]

1 - Que peut-on dire sur la transformation ?

- La transformation est isotherme à  $T_0$  car en contact avec un thermostat et suffisamment lente.
- La transformation est isobare car c'est un changement d'état isotherme (donc  $p = p_{\text{sat}}(T_0) = p_0 = 1 \text{ bar}$  est constant).
- La transformation est telle que  $p_{\text{ext}} = p$  car suffisamment lente pour que le piston soit toujours à l'équilibre mécanique et il n'y a pas de frottements.
- Il s'agit d'un changement d'état isobare isotherme au contact d'un thermostat à  $T = T_{\text{sat}}(p)$ , il est donc réversible.

Autre façon de le voir : on peut à tout moment inverser le sens de la transformation en changeant la température extérieure à  $T_{\text{ext}} = 100^\circ\text{C} - \epsilon$ , ce qui est une modification infinitésimale.

Il est possible d'obtenir les volumes initiaux et finaux :

- Le volume initial de l'enceinte est  $V_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (1 kg d'eau liquide).
- À l'état final, le volume du gaz est  $V_f = m \times v_g(100^\circ\text{C}) = 1,67 \text{ m}^3$ .

Considérons le système {eau+enceinte+piston}, et voyons ce que l'on peut écrire :

- Changement d'état isotherme, donc  $\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}} = 2,25 \text{ MJ}$ .
- 1<sup>er</sup> principe version H :  $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$ , d'où  $Q_{\text{reçu}} = 2,25 \text{ MJ}$ .
- Monobare donc le travail reçu par le système est

$$W = - \int_i^f p_{\text{ext}} dV = -p_0 \int_i^f dV = -p_0(V_f - V_i) = -10^5(1,67 - 0,001) = -0,167 \text{ MJ}.$$

C'est négatif : le système cède en réalité un travail de 0,167 MJ au milieu extérieur, ce qui est normal car le piston est poussé vers l'extérieur.

- 1<sup>er</sup> principe :  $\Delta U = W + Q = 2,083 \text{ MJ}$
- Entropie échangée :  $S_e = \frac{Q_{\text{reçu}}}{T_0} = \frac{m\Delta h_{\text{vap}}}{T_0} = 6,03 \text{ kJ/K}$ .
- Réversible donc  $S_c = 0$ .
- $\Delta S = S_e + S_c = 6,03 \text{ kJ/K}$ .

2 - Que peut-on dire sur la transformation ?

- Transformation isochore.
- Transformation ni isobare (au départ pression nulle, pas à l'arrivée) ni isotherme ( $T$  peut varier).
- Transformation brutale, vraisemblablement pas réversible.
- Transformation monotherme ( $T_{\text{ext}} = T_0$  constante).

Dans l'état final on a  $V = V_f$ ,  $T = T_0$ . Le volume massique final  $v = V_f/m$  est le même qu'en 1, la température aussi, ce qui veut dire qu'on est au même endroit dans le diagramme de Clapeyron : sur la courbe de rosée à  $T_0$ . La pression est donc aussi  $p_0$ .

⇒ l'état final est le même qu'en 1.

On considère le système {eau+enceinte}.

- $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ont les mêmes valeurs numériques qu'en 1 car l'état initial et l'état final de ces deux transformations sont les mêmes !
- $W = 0$  car isochore.
- $Q = \Delta U - W = 2,083 \text{ MJ}$
- $S_e = \frac{Q}{T_0} = 5,58 \text{ kJ/K}$ .
- $\Delta S$  donné par 1, donc  $\Delta S = \frac{Q_{\text{cas rév q1}}}{T_0} = 6,03 \text{ kJ/K}$ .
- $S_c = \Delta S - S_e = \frac{Q_{\text{cas rév q1}} - Q}{T_0} = 448 \text{ J/K}$ .

**3** - On a effectivement  $(T_0 S_{\text{créée}})_{\text{expérience 2}} = 1,67 \times 10^5 \text{ J} = |W|_{\text{expérience 1}}$ .

On retrouve encore une fois ce type de relation, qui indique que l'entropie créée permet de quantifier le travail supplémentaire qui aurait pu être récupéré si on avait mené la transformation de façon réversible.

## IV Jean Perrin [●●○]

Il faut bien comprendre ce qu'il se passe : on prend une masse  $m$  de glace à  $0^\circ\text{C}$ , on la place en contact avec une masse  $m_{\text{Hg}} = 1 \text{ kg}$  de mercure à  $100^\circ\text{C}$ , et le refroidissement du mercure fait fondre la glace. On cherche alors la masse  $m$  qui a fondu.

On décompose la transformation :

$$\begin{array}{c}
 1 \left| \begin{array}{l} \text{eau solide, masse } m = ? \ T_0 = 0^\circ\text{C} \\ \text{mercure, masse } m_{\text{Hg}} = 1.0 \text{ kg, } T_{100} = 100^\circ\text{C} \\ p_0 \end{array} \right. \rightarrow 2 \left| \begin{array}{l} \text{eau solide, masse } m = ? \ T_0 = 0^\circ\text{C} \\ \text{mercure, masse } m_{\text{Hg}} = 1.0 \text{ kg, } T_0 = 0^\circ\text{C} \\ p_0 \end{array} \right. \\
 \\
 \rightarrow 3 \left| \begin{array}{l} \text{eau liquide, masse } m = ? \ T_0 = 0^\circ\text{C} \\ \text{mercure, masse } m_{\text{Hg}} = 1.0 \text{ kg, } T_0 = 0^\circ\text{C} \\ p_0 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Variation d'enthalpie pour l'ensemble de la transformation de 1 vers 3 :

$$\Delta H = m_{\text{Hg}} c_{\text{Hg}} (T_0 - T_{100}) + m \Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}).$$

L'ensemble est calorifugé, la transformation totale, de 1 vers 3, est donc adiabatique. De plus, la transformation est monobare, avec  $p_{\text{initial}} = p_{\text{final}} = p_0$ . Le premier principe version monobare indique donc que :

$$\Delta H = Q_{\text{reçu}} + W' = 0.$$

On a donc

$$m_{\text{Hg}} c_{\text{Hg}} (T_0 - T_{100}) + m \Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 0.$$

Il reste à isoler  $m$  :

$$m = \frac{m_{\text{Hg}} c_{\text{Hg}} (T_{100} - T_0)}{\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C})} = 41.6 \text{ g.}$$

Jean Perrin avait donc raison !