

TD 21 CORRECTION

1.

1. On utilise le fait que $PV = nRT$ où n est la quantité de vapeur dans l'air et P la pression partielle en vapeur : $P = H P_{\text{sat}}$.

2. Raisonnement très classique sur les changements d'état, qu'on reverra avec l'énergie :

On ne connaît pas l'état final de l'eau : soit de la vapeur pure, soit un équilibre LV...

On doit faire une **hypothèse**. Ici, que toute l'eau s'évapore :

- si le calcul donne un résultat cohérent, c'est bien le cas ;
- sinon, c'est que l'hypothèse est fausse.

On cherche la quantité d'eau dans le verre, calcul très différent de celui d'un gaz parfait.

On connaît le volume : on procède donc ainsi $V \rightarrow m \rightarrow n$, avec la donnée de la masse volumique, puis de la masse molaire.

Sans erreur sur la valeur selon les unités, il faut connaître la masse volumique de l'eau liquide :

$\mu = 1000 \text{ kg/m}^3 = 1 \text{ kg/L} = 1 \text{ g/mL} = 1 \text{ g/cm}^3$ sans avoir à faire les conversions, **sans omettre les unités**.

Utiliser le bon sens pour les ordres de grandeur : masse d'une bouteille d'eau, d'un gros cube ou d'un petit cube d'eau...

On a alors $n = \frac{\mu V_0}{M} = 11,11 \text{ mol}$, et on vérifie la cohérence : 1 mole d'eau pèse 18 g, donc occupe 18 mL, ici, on a 200 mL.

Calcul de H évident, avec n totale d'eau : 89 %. C'est cohérent.

L'hypothèse aurait été invalidée si l'on avait trouvé $H > 100\%$ (impossible, donc trop d'eau dans le verre).

3. On calcule la quantité de vapeur, avec $H = 100\% = 1$, et la différence avec ce qu'il y avait auparavant dans la pièce : $n_{\text{manq}} = 37,8 - 22,7 = 15,1 \text{ mol}$, puis le volume correspondant en eau liquide. On trouve 272 mL.

10 Evaporation de l'eau			
H	0,6	1 n	$H P_{\text{sat}} V / R T$
V	40		22,66007992
V0	2,00E-04	2 nVerre	11,11111111
P0	1,00E+05		
T0	293	H	$n R T / P_{\text{sat}} V$
M	1,80E-02		0,89420314
μ	1000		
P _{sat}	2300	3 n tot	$P_{\text{sat}} V / R T$
R	8,314		37,76679986
		n manq	m mang
		15,10671995	0,271920959
			VL mang (mL)
			271,920959

2. Cognac hors d'âge

Calculons la quantité de matière n d'éthanol présente dans le liquide : dans une bouteille de volume V_T , son volume est $V = t \frac{V_T}{10}$ par définition du titre $t = 45\%$ et car le liquide occupe 1/10 du volume total.

La masse correspondante est donc $m = \rho V = \frac{\rho t V_T}{10}$ et la quantité de matière est $n = \frac{m}{M}$ avec

$$M = 2M_C + M_O + 6M_H = (2 \times 12,0 + 16 + 6 \times 1,0) \text{ g/mol} = 46,0 \text{ g/mol} \text{ soit } n = \frac{\rho t V_T}{10 M}.$$

Pendant que la bouteille est fermée, le reste du volume de la bouteille se remplit de vapeurs d'alcool, qui sont remplacées par de l'air lorsque le bouchon est absent.

$$\text{Calculons la quantité } n^* \text{ d'éthanol sous forme vapeur : } n^* = \frac{P^* \cdot \frac{9}{10} V_T}{R T} = \frac{9 P^* V_T}{10 R T}.$$

On peut donc procéder à cette opération k fois, tel que $n = k n^*$, ensuite il n'y aura plus d'éthanol

dans le cognac : $k = \frac{\rho t R T}{9 P^* M}$ soit $k = \frac{0,79 \text{ kg/L} \times 45\% \times 8,31 \text{ J/mol.K} \times (273 + 20) \text{ K}}{9 \times 58 \text{ hPa} \times 46 \text{ g/mol}}$: les unités de masse s'en vont en transformant le préfixe 'k' de kg, mais il y a des joules : il faut convertir les volumes en m^3 et le préfixe 'h' des pascals. Il faut remplacer également le « % » par 10^{-2} :

$$1 \text{ kg/L} = \frac{10^3 \text{ g}}{(10^{-1} \text{ m})^3} = 10^6 \text{ g/m}^3 \text{ car } 1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \text{ soit } k = \frac{0,79 \cdot 10^6 \times 45 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times (273 + 20)}{9 \times 58 \cdot 10^2 \times 46} : k = 360.$$

La disparition du liquide diminue légèrement le volume du liquide restant et augmente donc le volume vide occupé par les vapeurs : k est donc légèrement surestimé.

4. Équilibre diphasé

À 1 atmosphère, l'eau est à 100°C puisqu'il y a équilibre.

En considérant que la masse volumique de l'eau liquide est $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$: on a $m_L = \rho V$.

En faisant l'hypothèse GP pour la vapeur saturante, on a $P_o V = n R T = \frac{m_V}{M} R T$ donc

$$m_V = \frac{M P_o V}{R T}.$$

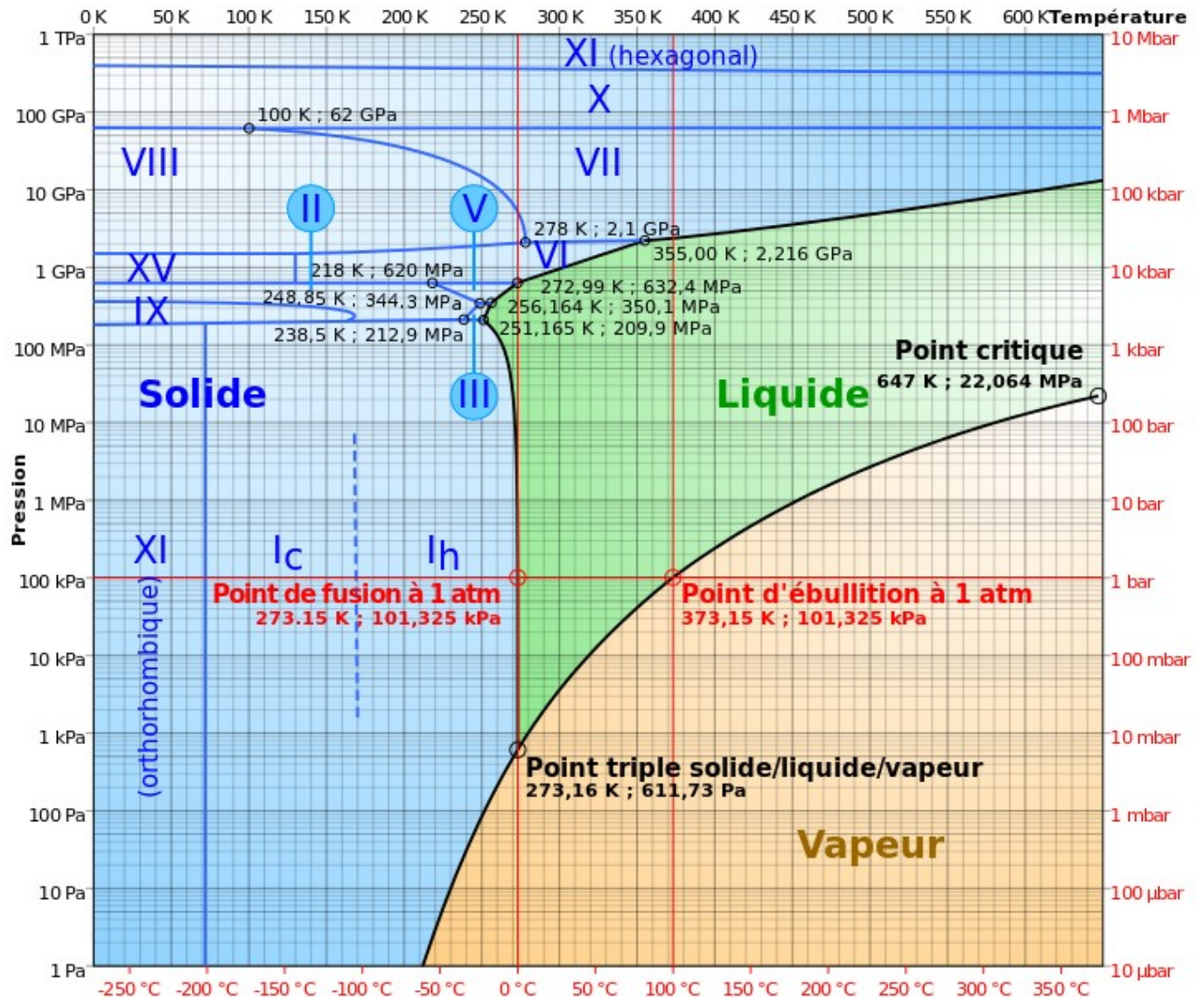
Le titre massique en liquide est donc $x_L = \frac{\rho}{\rho + \frac{M P_o}{R T}}$. AN : $\frac{M P_o}{R T} = \rho_V = 0,58 \text{ kg/m}^3$ donc

$$x_L = 99,942\% \text{ et } x_V = 1 - x_L = 0,058\%$$

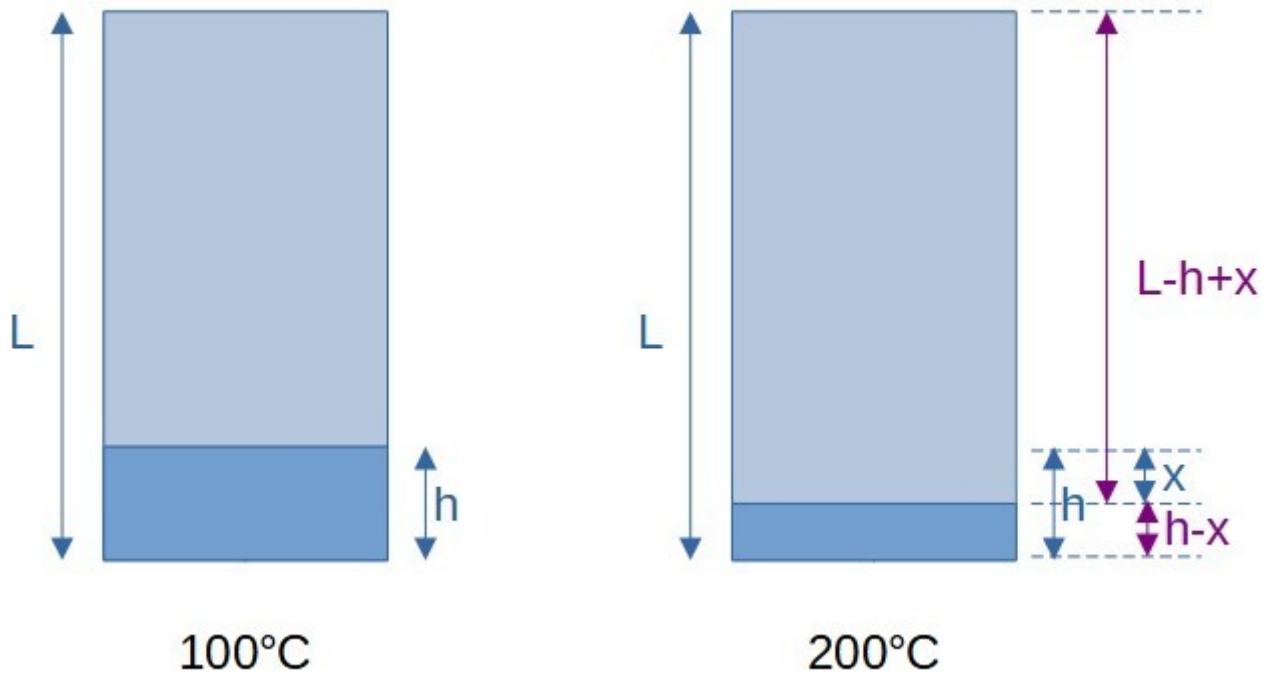
3. Équilibre dans une chaudière

2.1 Les zones en chiffres romains correspondent aux différents types de glace.

La courbure de la ligne LV ne ressemble pas à celle du cours : en effet, l'échelle verticale (pression) est ici logarithmique.



2.2



Conservation de la quantité de matière. On est contraint de supposer que la vapeur se comporte comme un gaz parfait.

$$n_L = \frac{\rho}{M} S(h-x) \text{ pour } x \text{ quelconque, et } n_v = \frac{P S(L-h+x)}{RT}.$$

On en déduit donc, S se simplifiant : $\frac{\rho}{M}(h-x) + \frac{P'(L-h+x)}{RT'} = \frac{\rho}{M}h + \frac{P(L-h)}{RT}$ avec des notations évidentes (prime à l'état final).

$$\text{Finalement } x = (L-h) \frac{\left(\frac{P'}{T'} - \frac{P}{T}\right)}{R \frac{\rho}{M} - \frac{P'}{T'}} = 6,11 \text{ mm}$$

2.3 Pour $h=5 \text{ mm}$, on trouve $x=6,76 \text{ mm}$: c'est absurde, car supérieur à h . Toute l'eau se vaporise.

On a alors la quantité d'eau entièrement sous forme vapeur $\frac{P' L}{RT'} = \frac{\rho}{M} h + \frac{P(L-h)}{RT}$ ce qui donne $P' = 12,2 \text{ bars}$.

Ces pressions sont de toute façon trop élevées, puisque $0,6 \text{ MPa} = 6 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 6 \text{ bars}$: il ne faut pas travailler à 200°C .

En inversant la relation de Duperray, on trouve $T(^{\circ}\text{C}) = 100 \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right)^{1/4} = 156^\circ\text{C}$ au maximum.

5. Air humide

1 & 2. $P_a V = n_a R T = \frac{m_a}{M_a} R T$ donc $R_a = \frac{R}{M_a}$ et pareil pour la vapeur.

3. $\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{P_v R_a}{P_a R_v}$: on a bien ce qui est demandé, avec $A = \frac{R_a}{R_v}$, puisque $P_a = P - P_v$

4. $P_v = P_{vs}(15^\circ\text{C}) \times 85\%$; on remplace ensuite dans l'expression du 2 pour trouver m_v .

On trouve m_a de la même façon avec $P_a = P - P_v$, injectée dans 1.

5. Il suffit de calculer point par point $\omega_s = A \frac{P_{vs}}{P - P_{vs}}$. On est sur la courbe si l'air est saturé en eau, en dessous s'il n'est pas saturé : $\omega(P_v)$ est une fonction croissante de P_v (au numérateur, et signe - devant au dénominateur).

6. Si la condensation se produit à 10°C , c'est que la pression de vapeur en vapeur d'eau atteint la pression de vapeur saturante à cette température : $P_v = 1127 \text{ Pa}$.

Comme on était à 30°C au départ, $\varepsilon = \frac{P_{vs}(10^\circ\text{C})}{P_{vs}(30^\circ\text{C})}$

Air humide CCP PC		
286,55172414	Ra	Q1
461,66666667	Rv	Q2
0,6206896552	A=Ra/Rv	Q3
1450,1	Pv(15°C,85%)	Q4
0,0109062876	mv	
1,2099073656	ma	
		Q5
t	Pvs	ws
0	610	0,0037602611
5	880	0,0054392242
10	1227	0,0076103065
15	1706	0,010632132
20	2337	0,0146575157
25	3173	0,0200704014
30	4247	0,0271611281
40	7477	0,0494643803
45	9715	0,0658404761
	0,2653637862	Q6

